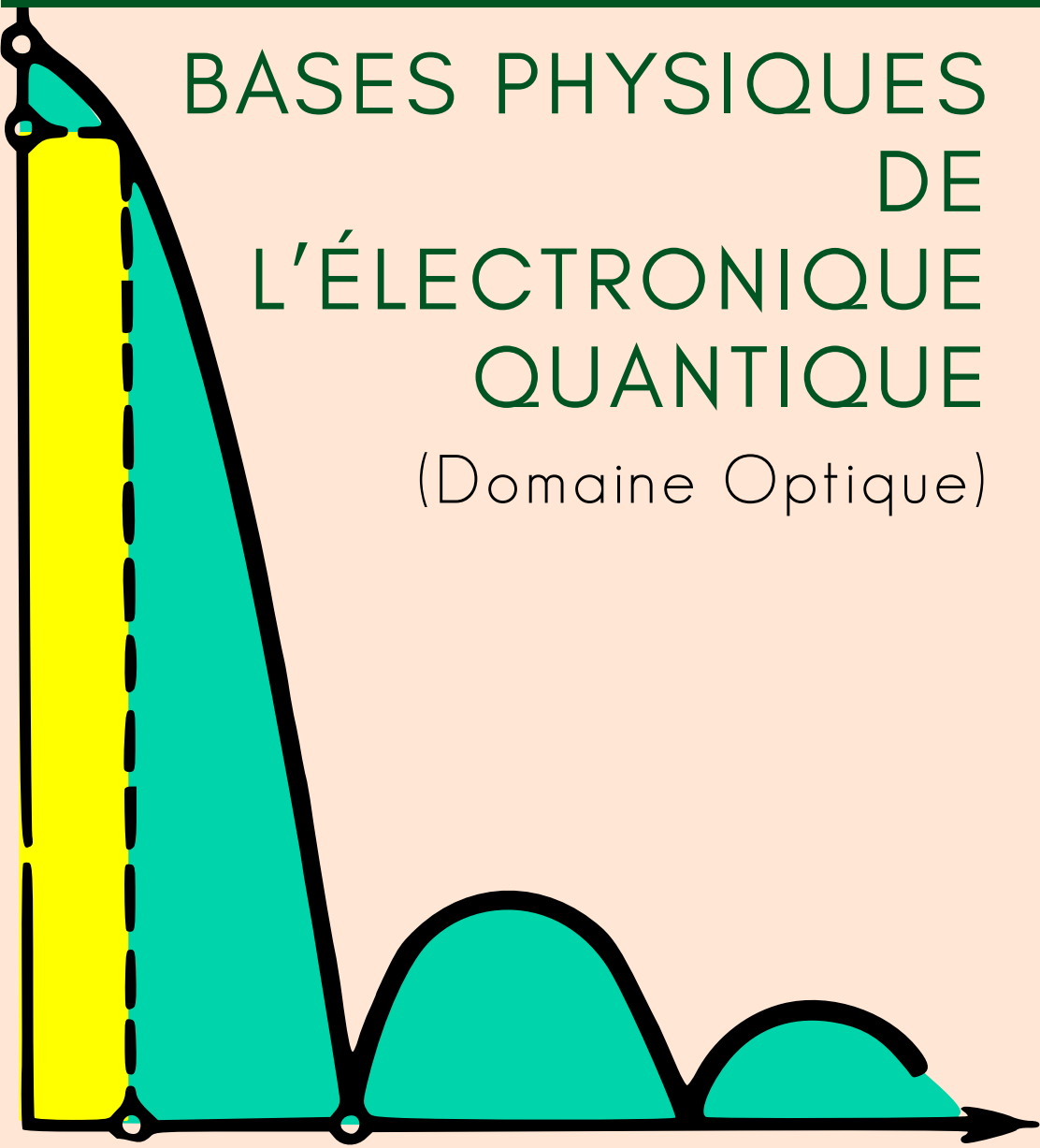
L. Tarassov

BASES PHYSIQUES DE L'ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE

(Domaine Optique)



Éditions Mir Moscou

Л. В. ТАРАСОВ

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ (ОПТИЧЕСКИЙ ДИАПАЗОН)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «СОВЕТСКОЕ РАДИО»
МОСКВА

L. TARASSOV

BASES PHYSIQUES DE L'ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE

(DOMAINE OPTIQUE)

ÉDITIONS MIR · MOSCOU

Traduit du russe
par VASSILI KOLIMÊEV

На французском языке

© Издательство « Советское радио », 1976 г.

© Traduction française Editions Mir 1979

PRÉFACE

Le présent ouvrage traite des nombreuses questions relatives aux bases physiques de l'électronique quantique du domaine optique. Ces questions sont examinées dans l'ordre suivant : le rayonnement optique en l'absence de matière (premier chapitre) ; l'interaction entre le rayonnement et les particules matérielles au niveau des processus élémentaires (deuxième chapitre) ; les principales questions de la physique de la matière ayant trait à l'électronique quantique (troisième chapitre) ; l'étude générale de l'interaction entre le rayonnement optique et la matière (quatrième chapitre) ; les phénomènes optiques non linéaires (cinquième chapitre).

Le premier chapitre compare les différents modes de description du rayonnement optique (répondant à l'optique géométrique, à l'optique ondulatoire et à l'optique quantique) ; il examine le passage des ondes lumineuses aux ensembles de photons et étudie les problèmes concernant la cohérence optique et sa liaison avec les propriétés statistiques du rayonnement. Il examine aussi les principes de l'holographie et certains problèmes de la mécanique quantique liés au comportement d'un seul photon dans un interféromètre.

Le deuxième chapitre systématise tous les processus élémentaires d'interaction électron-photon, compte tenu de leur étude aux différents ordres avec l'application de diverses approximations de la méthode des perturbations. Il analyse l'hamiltonien d'interaction entre le rayonnement et l'électron ainsi que la structure des éléments de matrices. Il étudie dans le détail les processus à un seul photon (absorption et émission de la lumière), les processus à deux photons (diffusion de la lumière) et les processus à trois photons (génération paramétrique de la lumière). Il passe en revue les traits spécifiques de l'interaction entre le rayonnement et les électrons libres.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des problèmes physiques de la matière : niveaux des atomes et des molécules, structure et vibrations du réseau cristallin, éléments de la théorie des bandes et de la statistique des électrons dans les cristaux, quasi-particules, transitions non optiques, processus de relaxation, notion de température négative.

Le quatrième chapitre compare les divers modes de description de l'interaction entre le rayonnement et les particules (descriptions classique, quantique, semi-classique), donne les descriptions macroscopique et microscopique des paramètres optiques de la matière, traite des dispersions temporelle et spatiale, expose les éléments d'optique cristalline et envisage divers phénomènes physiques: électro-optiques, magnéto-optiques, photo-électriques, la luminescence, la photo-élasticité et autres. Il examine les propriétés spectrales de la matière et la forme des raies spectrales.

Le cinquième chapitre, qui constitue en fait une suite au quatrième chapitre, considère les phénomènes optiques non linéaires: la signification physique, les causes, les caractéristiques spécifiques, la place et le rôle de ces phénomènes. Une étude distincte est consacrée aux problèmes relatifs aux conditions de transformation de la lumière en lumière dans les processus cohérents (adaptation des phases), à l'interaction des ondes lumineuses avec les mouvements collectifs dans un milieu, à l'autofocalisation de la lumière. Il examine en détail, sur la base de l'effet de saturation, les questions ayant trait à la génération continue du rayonnement laser.

Le livre se termine par un bref historique de l'électronique quantique.

L'auteur s'est efforcé de donner un tableau suffisamment systématique, riche en informations, des bases physiques de l'électronique quantique; de montrer les diverses approches des phénomènes physiques, les différentes approximations et les différents procédés de description, de fournir aux lecteurs les informations qui pourront leur permettre d'utiliser les ouvrages spécialisés (monographies, articles, etc.), de mettre l'accent sur la physique des phénomènes sans négliger cependant l'aspect mathématique.

Ce livre s'adresse à de larges milieux de lecteurs: aux étudiants, aux élèves-ingénieurs, aux candidats à l'agrégation, ainsi qu'aux ingénieurs et techniciens travaillant dans le domaine de l'électronique quantique et de la technique des lasers. Il peut être utilisé comme manuel.

Les bases physiques de l'électronique quantique ne constituent qu'une première étape (étape initiale) dans l'étude de l'ensemble des questions extrêmement nombreuses qu'il est convenu de nos jours de faire figurer dans le cadre de l'électronique quantique. Une deuxième étape prévoit l'étude des processus physiques qui interviennent dans les lasers (questions concernant l'obtention de l'inversion de populations, la formation du champ de rayonnement dans la cavité résonnante optique, la dynamique des processus), les générateurs paramétriques de lumière, les générateurs des harmoniques et les lasers à effet Raman. Toutes ces matières sont étudiées par l'auteur dans un autre livre qui sera publié aux éditions « Sovetskoé radio » (il a pour titre « Physique des processus dans les générateurs de rayon-

nement optique cohérent ») et qui constitue une suite logique du présent ouvrage.

En conclusion, l'auteur tient à remercier tout particulièrement les professeurs V. Diakov et S. Zousmanovski pour l'intérêt qu'ils manifestèrent lors de la préparation de ce livre et leurs nombreux conseils utiles. L'auteur tient également à exprimer sa vive gratitude au professeur N. Zernov, à V. Nikitine, docteur ès sciences techniques et à I. Polouektov, licencié ès sciences physiques et mathématiques, qui ont bien voulu relire le texte du manuscrit de ce livre et susciter des améliorations nombreuses. L'auteur est très reconnaissant à A. Tarassova pour son assistance dans la préparation du manuscrit.

CHAPITRE PREMIER

RAYONNEMENT OPTIQUE

1.1. Procédés de description du rayonnement optique

Rayons lumineux et faisceaux lumineux. Pour l'étude du rayonnement optique on utilise divers concepts. Le plus simple est le concept de rayons lumineux, c'est-à-dire de lignes géométriques le long desquelles se propage l'énergie lumineuse. On connaît très bien les propriétés des rayons lumineux : dans un milieu homogène les rayons lumineux sont rectilignes ; ils sont indépendants les uns des autres et en cas d'intersection ils ne se perturbent pas mutuellement.

Plaçons devant une source lumineuse ponctuelle un écran percé d'un trou. Le trou délimitera dans l'espace derrière l'écran un certain volume à l'intérieur duquel se propage l'énergie lumineuse sous forme d'un faisceau lumineux (fig. 1.1). On peut observer les faisceaux lumineux seulement et non les rayons lumineux. A la rigueur, les rayons lumineux ne sont qu'une idéalisation qui s'avère commode pour les diverses constructions géométriques et pour les calculs. Pour cette raison, c'est précisément à propos des faisceaux lumineux qu'il faudrait parler de la propagation indépendante et en ligne droite.

Le faisceau lumineux représenté sur la figure 1.1 a la forme d'un cône dont l'angle d'ouverture α est défini par la distance entre la source et l'écran et par les dimensions du trou (le diaphragme d'ouverture). Pour $\alpha = 0$ on dit qu'il y a un faisceau de rayons lumineux parallèles. La notion de faisceaux parallèles est largement utilisée ; or on ne devra pas oublier qu'en réalité de tels faisceaux n'existent pas. Le faisceau de rayons lumineux parallèles n'est qu'une idéalisation commode.

Indiquons les grandeurs physiques que l'on a à considérer lors de l'étude des faisceaux lumineux : le flux lumineux Φ : la quantité d'énergie lumineuse qui passe, par unité de temps, à travers un certain élément de surface, par exemple à travers une section transversale fixée du faisceau ; la densité S du flux lumineux : le flux lumineux à travers une surface unité ; l'intensité lumineuse J : le flux lumineux émis par une source lumineuse ponctuelle dans l'angle solide unité ; l'émittance lumineuse R : le flux lumineux émis dans toutes les directions par l'unité de surface d'une source lumineuse étendue ;

la luminance B : le flux lumineux émis dans l'angle solide unité par l'unité de surface de la source lumineuse ; l'éclairement E : le flux lumineux reçu par l'unité de surface.

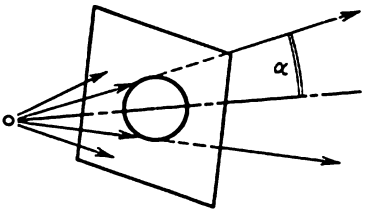


Fig. 1.1

Indiquons aussi quelques relations utiles :

$$J = d\Phi/d\Omega \tag{1.1.1}$$

où $d\Phi$ est le flux lumineux émis par une source ponctuelle dans l'angle solide $d\Omega$;

$$R = d\Phi/d\sigma \tag{1.1.2}$$

où $d\Phi$ est le flux lumineux émis par l'élément de surface $d\sigma$;

$$B = d^2\Phi/d\sigma\, d\Omega \cos\theta \tag{1.1.3}$$

où $d^2\Phi$ est le flux lumineux émis par l'élément de surface $d\sigma$ dans l'angle solide $d\Omega$, θ l'angle formé entre la direction d'émission et la normale à l'élément de surface $d\sigma$;

$$E = d\Phi/d\sigma \tag{1.1.4}$$

où $d\Phi$ est le flux reçu par l'élément de surface $d\sigma$;

$$E = J \cos\theta/r^2 \tag{1.1.5}$$

est la formule de l'éclairement produit par une source lumineuse ponctuelle d'intensité J en un point de surface se trouvant à la distance r de la source ; θ l'angle formé entre la direction de la source et la normale à la surface au point considéré.

Ondes lumineuses. Plusieurs phénomènes optiques (l'interférence, la diffraction et la polarisation de la lumière) ne peuvent pas être expliqués dans le cadre des concepts utilisant les rayons et les faisceaux lumineux. Il est devenu nécessaire d'élaborer une approche plus générale d'après laquelle le rayonnement optique est considéré sous forme d'ondes électromagnétiques (ondes lumineuses). Sous cette approche, tous les traits spécifiques des ondes lumineuses se trouvent liés uniquement à la longueur d'onde.

La notion de rayonnement optique comprend le rayonnement ultraviolet dont les longueurs d'ondes vont approximativement de 0,01 à 0,4 micron, le rayonnement visible dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 0,4 et 0,75 micron et le rayonnement infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 0,75 à 10^2 microns environ.

L'onde lumineuse est caractérisée par le vecteur de l'intensité du champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ et le vecteur de l'intensité du champ magnétique $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$. Si la lumière se propage dans le vide, ces vecteurs vérifient le système d'équations de Maxwell suivant :

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot}\mathbf{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{H}, \quad \operatorname{div}\mathbf{E}=0, \\ \operatorname{rot}\mathbf{H} &= \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{E}, \quad \operatorname{div}\mathbf{H}=0, \end{aligned}\right\} \tag{1.1.6}$$

où $c = 3\cdot 10^8$ m/s est la vitesse de la lumière dans le vide. En utilisant ces équations, on obtient :

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{rot}\mathbf{H} = -\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{E}.$$

Tout vecteur $\mathbf{a}$ vérifiant la relation $\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{a} = \operatorname{grad}\operatorname{div}\mathbf{a} - \Delta\mathbf{a}$, il en vient

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{E} = -\Delta\mathbf{E}.$$

Finalement, on obtient pour le vecteur $\mathbf{E}$ l'équation d'onde suivante :

$$\Delta\mathbf{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{E} = 0. \tag{1.1.7a}$$

Une équation analogue peut également s'écrire pour le vecteur $\mathbf{H}$:

$$\Delta\mathbf{H} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{H} = 0. \tag{1.1.7b}$$

Connaissant les vecteurs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{H}$, on peut déterminer, premièrement, l'énergie lumineuse dans l'unité de volume (la densité de rayonnement ou l'émittance énergétique) :

$$\rho = (E^2 + H^2)/8\pi \tag{1.1.8}$$

et, deuxièmement, la quantité d'énergie lumineuse transportée par l'onde, par unité de temps, à travers une surface unité (la densité de flux lumineux) :

$$S = |\mathbf{S}| = \frac{c}{4\pi}\,|(\mathbf{E}\times\mathbf{H})|. \tag{1.1.9}$$

Remarquons que l'élément de surface est choisi de manière qu'il soit perpendiculaire au vecteur $\mathbf{S}$.

Le vecteur $\mathbf{S}$ porte le nom de vecteur de Poynting. Sa direction est celle de la propagation de l'onde lumineuse. La formule (1.1.9) montre que les ondes lumineuses sont des ondes transversales :

les vecteurs **E** et **H** sont perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde.

Au lieu des vecteurs **E** et **H**, pour la description des ondes on peut utiliser le potentiel vectoriel **A** (**r**, t) et le potentiel scalaire φ (**r**, t). Dans ce cas on a :

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A} - \operatorname{grad}\varphi, \quad \mathbf{H} = \operatorname{rot}\mathbf{A}. \tag{1.1.10}$$

On sait que les potentiels **A** et φ ne sont pas définis de façon univoque et peuvent donc être choisis, en particulier, de manière à vérifier les relations suivantes :

$$\operatorname{div}\mathbf{A} = 0, \quad \varphi = 0. \tag{1.1.11}$$

Dans ce cas on a :

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}, \quad \mathbf{H} = \operatorname{rot}\mathbf{A}. \tag{1.1.12}$$

Il n'est pas difficile de se convaincre que le potentiel **A** obéit, de même que les vecteurs **E** et **H**, à l'équation d'onde

$$\Delta\mathbf{A} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{A} = 0. \tag{1.1.13}$$

Un cas particulier très important est celui d'une onde lumineuse plane, c'est-à-dire d'une onde pour laquelle les vecteurs **E** et **H** dépendent du temps et d'une seule coordonnée spatiale ; c'est ainsi que pour une onde plane qui se propage le long de l'axe des z on a : **E** (z, t) et **H** (z, t). Les ondes planes sont étudiées en détail au § 1.2.

Propagation des ondes lumineuses dans un milieu. Si l'onde lumineuse se propage non dans le vide mais dans un milieu matériel, il est nécessaire de tenir compte de l'interaction entre le rayonnement et les charges électriques de ce milieu. C'est pourquoi on introduit dans ce cas deux nouvelles caractéristiques vectorielles de l'onde lumineuse : l'induction électrique (le déplacement électrique) **D** (**r**, t) et l'induction magnétique **B** (**r**, t). Les relations entre les vecteurs **D**, **B** et **E**, **H** sont décrites par des équations dites de mécanique qui se présentent, dans le cas le plus simple du milieu isotrope, sous la forme :

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}, \tag{1.1.14}$$

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}, \tag{1.1.15}$$

où ε est la permittivité ou la constante diélectrique et μ la perméabilité magnétique du milieu. Pour une onde dans un milieu diélectrique, les équations de Maxwell deviennent [cf. les équations (1.1.6)] :

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot}\mathbf{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{B}, & \operatorname{div}\mathbf{D} &= 0, \\ \operatorname{rot}\mathbf{H} &= \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{D}, & \operatorname{div}\mathbf{B} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{1.1.16}$$

Le système (1.1.16) doit être évidemment considéré en association avec les équations de mécanique (1.1.14) et (1.1.15).

Dans le cas général, les valeurs de ε et μ dépendent des caractéristiques du champ d'onde et, par voie de conséquence, elles varient en fonction du temps. Si l'intensité du champ d'onde n'est pas trop élevée, cette variation de ε et μ peut être négligée et l'on dit que l'approximation de l'optique linéaire est valable. Dans le cadre de cette approximation, on peut obtenir à partir de (1.1.16) des équations des ondes analogues aux équations (1.1.7):

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{E} = 0, \tag{1.1.17a}$$

$$\Delta \mathbf{H} - \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{H} = 0. \tag{1.1.17b}$$

En comparant (1.1.17) à (1.1.7), on trouve que la vitesse de propagation de la lumière dans un milieu diélectrique est égale à $c/\sqrt{\varepsilon\mu}$.

La densité de rayonnement dans un diélectrique est définie par l'expression

$$\rho = (\varepsilon E^2 + \mu H^2)/8\pi. \tag{1.1.18}$$

Quant à la densité de flux lumineux, elle est donnée comme précédemment par l'expression (1.1.9).

Enfin, indiquons comment sont transformées pour le milieu matériel les relations (1.1.10):

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A} - \operatorname{grad}\varphi, \quad \mathbf{B} = \operatorname{rot}\mathbf{A}. \tag{1.1.19}$$

Optique ondulatoire et optique géométrique. L'optique fondée sur le concept d'ondes lumineuses est appelée optique physique ou optique ondulatoire. L'optique qui se limite aux notions de rayons ou faisceaux lumineux porte le nom d'optique géométrique.

Supposons que dans chaque élément suffisamment petit de l'espace l'onde lumineuse puisse être considérée comme étant plane. A cet effet, il est nécessaire que l'amplitude et la direction de propagation de l'onde ne varient pratiquement pas sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde. Pour le domaine optique, cette condition est bien remplie dans plusieurs cas. Dans ces conditions, on peut introduire la notion de surface d'onde (de front d'onde) en tant que lieu géométrique dont tous les points sont caractérisés à l'instant donné par la même phase de l'onde. L'onde plane possède un front plan. L'onde provenant d'une source ponctuelle a un front sphérique (onde sphérique). En chaque point de l'espace, la direction de propagation de l'onde est perpendiculaire à son front.

Dans le cas considéré on peut introduire la notion de rayons lumineux comme lignes géométriques dont les tangentes coïncident en chaque point avec la direction de propagation de l'onde (sont per-

pendiculaires au front d'onde). Cette notion permet de passer de l'optique ondulatoire à l'optique géométrique.

L'optique géométrique est le cas limite de l'optique ondulatoire, correspondant à de petites longueurs d'ondes ($\lambda \to 0$). Dans la pratique, il suffit que la longueur soit très petite devant les dimensions géométriques caractéristiques pour un problème donné. Les lois de réflexion et de réfraction des rayons qui servent de base à l'optique géométrique peuvent être obtenues à partir des équations de Maxwell pour le cas limite où $\lambda \to 0$.

Remarquons qu'en optique géométrique on lie souvent à la notion de rayon (faisceau) non seulement les caractéristiques énergétiques telles que la valeur du flux lumineux mais aussi les caractéristiques « d'origine » ondulatoire : la fréquence, la longueur d'onde, la polarisation. C'est ainsi par exemple qu'il peut s'agir d'un rayon lumineux polarisé rectilignement et ayant une fréquence déterminée.

Remarquons, en conclusion, que les faisceaux de rayons lumineux parallèles correspondent aux ondes lumineuses planes. Comme il a été dit précédemment, les faisceaux de rayons lumineux parallèles n'existent pas en réalité. Cela signifie que les ondes planes ne sont elles aussi qu'une idéalisation. Néanmoins, dans beaucoup de cas cette idéalisation fournit des approximations satisfaisantes bien commodes. En outre, on doit avoir en vue qu'une onde réelle peut pratiquement toujours être représentée par une superposition d'ondes planes. Pour toutes ces raisons, l'optique ondulatoire utilise largement la notion d'ondes planes et l'optique géométrique la notion de faisceaux parallèles. Rappelons enfin que la possibilité elle-même d'un passage à l'optique géométrique est liée à la possibilité de remplacer une onde réelle par un jeu d'ondes planes dont chacune est considérée dans les limites d'une petite portion de l'espace.

Photons. L'étude la plus conséquente des phénomènes optiques est fondée sur la théorie quantique selon laquelle la lumière représente un flux de particules élémentaires appelées photons.

Indiquons les principales propriétés des photons :

a) le photon ne porte pas de charge électrique et ne possède pas de masse propre ;

b) l'énergie ε_γ d'un photon est définie par la relation

$$\varepsilon_\gamma = \hbar\omega, \tag{1.1.20}$$

où $\hbar = 10^{-34}$ J·s est la constante de Planck et ω la pulsation du rayonnement optique (ici et dans la suite de cet ouvrage nous utilisons les fréquences cycliques) ;

c) l'impulsion d'un photon $\mathbf{p}$ est définie par la relation

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = \hbar n\omega/c, \tag{1.1.21}$$

où **k** est le vecteur d'onde du rayonnement optique, **n** le vecteur unité dans la direction de propagation de l'onde (voir § 1.2);

d) le spin du photon est égal à l'unité (en unités $\hbar$);

e) le photon peut avoir deux polarisations indépendantes; les types de polarisation du photon correspondent aux types possibles de polarisation d'une onde lumineuse (la polarisation de l'onde lumineuse est traitée au § 1.2);

f) l'état du photon en tant que microparticule est défini entièrement si l'on donne quatre grandeurs: trois projections de l'impulsion ($\hbar k_x$, $\hbar k_y$, $\hbar k_z$) et la polarisation α (cet indice prend l'une des deux valeurs possibles: 1 ou 2); l'état concret d'un photon sera considéré comme un état $\mathbf{k}\alpha$ [conformément à (1.1.20) et (1.1.21) l'énergie d'un photon à l'état $\mathbf{k}\alpha$ est égale à $\hbar ck$];

g) parler des coordonnées spatiales d'un photon n'a pas de sens; la position d'un photon dans l'espace ne peut être localisée qu'à une longueur d'onde λ près (il n'existe pas de fonction d'onde du photon dans le sens habituel, en coordonnées).

Soulignons que les propriétés du photon doivent être examinées sur la base des concepts de la mécanique quantique. A ce propos il convient d'indiquer par exemple la dualité onde-corpuscule des propriétés du photon. Ce dualisme se découvre déjà dans les relations (1.1.20) et (1.1.21) qui relient entre elles les caractéristiques corpusculaires (ε_γ, **p**) et les caractéristiques ondulatoires (ω, **k**). La dualité onde-corpuscule dans la nature du photon se manifeste nettement lorsqu'on considère le comportement d'un seul photon dans un interféromètre quelconque (voir § 1.8).

Observons en outre que le photon peut occuper, de même que toute microparticule, les divers états quantiques caractérisés par les différents jeux de grandeurs simultanément mesurables. Nous avons choisi ici des états dans lesquels le photon possède les projections de l'impulsion (et, par conséquent, l'énergie) et la polarisation mesurables à la fois. Pourtant, d'autres états, caractérisés par une collection d'autres grandeurs physiques, sont également possibles. C'est ainsi par exemple qu'on peut envisager des états dans lesquels l'impulsion et la polarisation du photon sont indéfinies (dans ces états l'impulsion et la polarisation ne servent plus de caractéristiques du photon), alors que l'énergie, le moment angulaire, la projection du moment angulaire et la parité du photon sont définis. (Rappelons que la parité est une grandeur adoptée en mécanique quantique et pouvant prendre l'une des deux valeurs; les fonctions d'onde décrivant les états de parités différentes se comportent d'une manière différente lorsqu'elles sont transformées en leur image dans le miroir: en cas de parités impaires les fonctions sont changées en leurs opposées et en cas de parités paires elles restent inchangées).

La lumière comme ensemble de photons. Ainsi qu'on l'a dit plus haut, l'étude la plus conséquente envisage le champ lumineux comme un certain ensemble de photons. Si $N_{\mathbf{k}\alpha}$ est le nombre de photons à l'état $\mathbf{k}\alpha$ dans l'unité de volume du champ, on a

$$\rho = \sum_{\alpha=1}^{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega N_{\mathbf{k}\alpha}. \tag{1.1.22}$$

Ce qui signifie, en d'autres termes, que l'énergie d'un champ lumineux est la somme des énergies des photons qui « peuplent » ce champ. Une relation analogue peut également s'écrire pour l'impulsion totale P du volume unité du champ :

$$\mathbf{P} = \mathbf{S}/c^2 = \sum_{\alpha=1}^{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar \mathbf{k} N_{\mathbf{k}\alpha}. \tag{1.1.23}$$

L'impulsion d'un champ lumineux est égale à la somme des impulsions des photons. En appliquant les relations (1.1.22) et (1.1.23) on ne devra pas oublier que la grandeur $N_{\mathbf{k}\alpha}$ ne peut être localisée dans l'espace qu'à la longueur d'onde λ près.

Le passage d'une description classique du champ lumineux à une description quantique, autrement dit des ondes lumineuses aux ensembles de photons, est étudié au § 1.3.

En considérant les ensembles de photons il est nécessaire de tenir compte des propriétés statistiques du photon. Rappelons que d'après leurs propriétés statistiques, c'est-à-dire d'après leur comportement dans l'ensemble de leurs semblables, toutes les particules existant dans la nature se répartissent en deux groupes : les fermions (particules obéissant à la statistique de Fermi-Dirac) et les bosons (particules obéissant à la statistique de Bose-Einstein). Le groupe de fermions comprend les particules qui possèdent un spin demi-entier (électrons, protons, neutrons, mésons mu et autres) ; le groupe de bosons réunit les particules qui ont un spin nul ou entier (photons, mésons pi et autres). Les fermions peuvent occuper des états quantiques seulement un à un ; deux ou un plus grand nombre de fermions ne peuvent pas se trouver simultanément dans un état quantique identique. Cette circonstance est bien connue sous le nom de principe d'exclusion de Pauli. Les bosons ne satisfont pas à ce principe, au contraire ils sont capables de se trouver en nombre illimité dans le même état quantique, et la probabilité de remplissage d'un état est d'autant plus grande que cet état est plus peuplé. Cette dernière circonstance signifie que dans les ensembles de bosons les particules manifestent une tendance spécifique à « s'agglutiner » mutuellement.

Le caractère de « bosons » des photons joue un rôle extrêmement important dans les phénomènes optiques. Par la suite, on aura plus d'une fois la possibilité de s'en convaincre. Pour l'instant, observons seulement que c'est justement par la différence entre les propriétés statistiques du photon et de l'électron que s'explique par exemple le fait fondamental qu'un ensemble de photons peut se décrire à l'aide des ondes classiques alors qu'à un ensemble d'électrons on ne peut associer aucune onde classique.

Ondes lumineuses et ensembles de photons. Une description quantique de la lumière à l'aide de photons remplace l'image classique

d'ondes lumineuses qui doit être considérée comme un certain cas particulier, de même que la mécanique classique est un cas particulier (limite) de la mécanique quantique. On sait que pour pouvoir passer de la mécanique quantique à la mécanique classique il est nécessaire que les nombres quantiques qui définissent l'état de l'objet considéré soient suffisamment grands. Dans le cas de la lumière, cela signifie que pour passer de la description corpusculaire aux ondes lumineuses il faut que soit satisfaite la condition

$$N_{\mathbf{k}\alpha} \gg 1, \tag{1.1.24}$$

appelée condition de description classique. Autrement dit, si le nombre de photons se trouvant dans le même état est suffisamment grand, on peut négliger la « structure quantique » du champ lumineux et opérer avec des ondes lumineuses.

Il est utile de rappeler ici une fois de plus que les photons obéissent à la statistique de Bose-Einstein. Si les photons étaient des fermions, on aurait alors $N \leqslant 1$ et le passage aux ondes classiques serait dans ce cas impossible en principe (de même qu'il est impossible dans le cas des électrons par exemple). C'est justement le caractère de « bosons » des photons qui rend possible la réalisation de la condition (1.1.24).

Observons qu'à la représentation du rayonnement sous la forme d'un ensemble de photons dans les états $\mathbf{k}\alpha$ correspond, dans la description classique, la décomposition des ondes lumineuses en ondes planes. A chaque onde plane caractérisée par un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ déterminé et par une polarisation α correspondent $N_{\mathbf{k}\alpha}$ photons possédant une impulsion $\hbar\mathbf{k}$ et une polarisation α. Si le rayonnement est représenté sous la forme d'un ensemble de photons se trouvant dans des états ayant un moment angulaire et une parité déterminés, il convient, dans la description classique, de considérer la décomposition des ondes lumineuses en ondes sphériques. Remarquons aussi que l'état d'un photon caractérisé par un moment angulaire déterminé et une parité déterminée peut être représenté sous la forme d'une superposition des états $\mathbf{k}\alpha$ photoniques, de même qu'une onde sphérique peut être représentée sous la forme d'une superposition d'ondes planes. Dans la suite de cet ouvrage, la description classique sera fondée sur les ondes lumineuses planes et de son côté la description quantique sera fondée sur les photons dans les états $\mathbf{k}\alpha$.

La condition de description classique (1.1.24) peut s'écrire sous la forme suivante (voir § 1.3):

$$E^2 \gg \hbar\omega\,(\omega/c)^3. \tag{1.1.25}$$

L'expression (1.1.25) montre que la condition de description classique devient plus difficile à réaliser lorsque l'intensité de champ E

diminue ou lorsque la pulsation ω augmente (par exemple lorsqu'on passe du domaine radio-électrique au domaine optique). Remarquons que dans le domaine radio-électrique, la condition (1.1.25) est constamment réalisée, et il est donc naturel que le rayonnement radio-électrique soit décrit dans tous les cas par les ondes classiques. En ce qui concerne le domaine optique, la condition (1.1.25) peut soit être mal réalisée soit ne pas être réalisée du tout.

Par exemple, pour un rayonnement ultraviolet ($\omega = 5 \cdot 10^{15}$ Hz) on a $\sqrt{\hbar\omega\,(\omega/c)^3} \approx 50$ V/m; la condition de description classique exige donc que l'intensité du champ lumineux soit bien supérieure à 50 V/m. Si l'on prend en considération le fait que les intensités de champ les plus élevées obtenues avec des sources lumineuses autres que lasers sont de l'ordre de 10^3 à 10^4 V/m et que l'intensité de champ utilisée dans la pratique est souvent nettement inférieure à ces valeurs, il devient clair que la réalisation de la condition (1.1.25) pour le domaine optique et tout d'abord pour son extrémité « ondes courtes » peut être compromise. On dit dans ces cas que le rayonnement optique ma ifeste ses propriétés corpusculaires (quantiques).

Les progrès intervenus dans l'optique moderne exigent que l'on complète par deux observations le tableau dressé ci-dessus. Premièrement, on a mis au point des sources de lumière (lasers) qui produisent des champs lumineux d'une intensité allant jusqu'à 10^8 et même 10^{10} V/m ; cette circonstance a consolidé les positions de la théorie classique dans le domaine optique de manière notoire. Deuxièmement, on a réalisé des détecteurs qui réagissent à des photons isolés, ce qui a permis de détecter le rayonnement provenant des sources lumineuses extrêmement faibles et d'étudier la nature corpusculaire (quantique) des champs lumineux.

Conclusion. Dans l'étude du rayonnement optique on utilise diverses notions, à savoir : la notion de rayons ou faisceaux lumineux, celle d'ondes lumineuses, celle d'ensembles de photons. Au fond, on parle de trois modes de description du rayonnement optique répondant respectivement à l'optique géométrique, à l'optique physique (ondulatoire) et à l'optique quantique.

L'étude la plus conséquente est celle qui est fondée sur la théorie quantique (à l'aide de photons). Lorsque la condition de description classique est satisfaite on a le cas limite répondant aux ondes lumineuses classiques. Puis, si des conditions géométriques déterminées sont remplies, l'optique ondulatoire réalise son cas limite répondant à l'optique géométrique.

Il est essentiel de noter que la description utilisant les ondes lumineuses n'est possible que du fait que les photons obéissent à la statistique de Bose-Einstein.

1.2. Ondes lumineuses planes

Onde plane. Dans le cas d'une onde plane qui se propage dans le vide le long de l'axe des z, les équations des ondes (1.1.7) prennent la forme

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\mathbf{E}(z, t)-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{E}(z, t)=0, \tag{1.2.1a}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}\mathbf{H}(z, t)-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\mathbf{H}(z, t)=0. \tag{1.2.1b}$$

L'onde plane obéit à la relation

$$\mathbf{H} = (\mathbf{n} \times \mathbf{E}), \tag{1.2.2}$$

où $\mathbf{n}$ est le vecteur unité dans la direction de propagation de l'onde. Cela signifie que dans une onde plane les vecteurs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{H}$ sont perpendiculaires entre eux et égaux en valeur absolue ($E = H$). En portant (1.2.2) dans (1.1.8) et (1.1.9) on obtient

$$\rho = E^2/4\pi, \tag{1.2.3}$$

$$\mathbf{S} = \mathbf{n}E^2c/4\pi = \mathbf{n}\rho c. \tag{1.2.4}$$

Ainsi donc, la densité de flux lumineux est égale au produit de la densité du rayonnement par la vitesse de la lumière.

Pour une onde lumineuse plane se propageant dans un milieu non conducteur, au lieu de (1.2.2) on a

$$\mathbf{H}=\sqrt{\varepsilon/\mu}\,(\mathbf{n} \times \mathbf{E}), \tag{1.2.5}$$

d'où on tire

$$\varepsilon E^2 = \mu H^2. \tag{1.2.6}$$

On en déduit sans peine

$$\rho = \varepsilon E^2/4\pi, \tag{1.2.7}$$

$$\mathbf{S}=\mathbf{n}\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}E^2\frac{c}{4\pi}=\mathbf{n}\rho c/\sqrt{\varepsilon\mu}. \tag{1.2.8}$$

Ainsi, la densité du flux lumineux dans un milieu non conducteur est égale au produit de la densité de rayonnement par la vitesse de la lumière dans ce milieu.

Intensité lumineuse. Dans le domaine optique, la fréquence de variation dans le temps des vecteurs $\mathbf{E}$ et $\mathbf{H}$ et par conséquent de toutes les grandeurs exprimées en fonction de $\mathbf{E}$ et $\mathbf{H}$ est très grande. C'est ainsi par exemple que pour une longueur d'onde de l'ordre de 1 micron, on obtient une fréquence de l'ordre de 10^{15} Hz. C'est la raison pour laquelle tout récepteur de lumière n'enregistre que des grandeurs dont on prend les moyennes dans un temps d'observation T qui caractérise l'inertie de l'appareil ($T \gg 1/\omega$). Introdui-

sons la densité de flux lumineux dont on prend la moyenne dans le temps d'observation :

$$\langle S \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T S(t)\, dt. \tag{1.2.9}$$

Le flux lumineux moyen à travers une aire unité perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde est appelé intensité lumineuse I. Il résulte de (1.2.8) que

$$I = \langle S \rangle = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} \frac{c}{4\pi} \langle E^2 \rangle. \tag{1.2.10}$$

Pour un milieu homogène, l'intensité lumineuse est déterminée par une expression plus simple (à cet effet, on procède à la renormalisation correspondante de la grandeur I) :

$$I = \langle E^2 \rangle. \tag{1.2.11}$$

Remarquons que dans une onde plane les vecteurs **E** et **H** sont « égaux en droits ». Pourtant, les effets photochimiques, physiologiques et photoélectriques de la lumière sont précisément déterminés par le vecteur **E**. Pour cette raison, on ne considère en général, ici et plus loin, que le vecteur **E**.

Onde monochromatique plane. Les équations (1.2.1) admettent des solutions harmoniques, c'est-à-dire des ondes monochromatiques planes de pulsations ω et de longueurs d'ondes λ bien déterminées (rappelons que $\lambda = 2\pi c/\omega$). Une onde monochromatique plane peut être représentée sous la forme

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathrm{Re}\{\mathbf{E}_0' \exp[i(\pm kz - \omega t)]\}, \tag{1.2.12}$$

où les signes $\pm$ se rapportent aux cas de propagation de l'onde dans le sens positif et dans le sens négatif de l'axe des z. Rappelons que

$$k = \omega/c = 2\pi/\lambda, \quad \mathbf{k} = \mathbf{n}\omega/c. \tag{1.2.13}$$

Ici, **k** est le vecteur d'onde alors que le vecteur complexe $\mathbf{E}_0'$ est un vecteur d'amplitude.

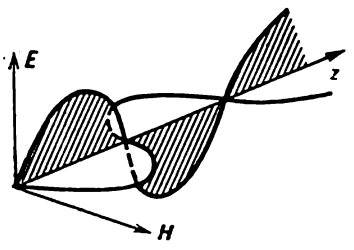


Fig. 1.2

La figure 1.2 montre une onde lumineuse monochromatique plane. On voit bien sur cette figure que les vecteurs **E** et **H** effectuent des oscillations harmoniques en phase, dans des plans différents.

En partant de (1.1.17), on peut obtenir pour le vecteur d'onde d'une onde monochromatique plane se propageant dans un milieu non

conducteur l'expression suivante :

$$\mathbf{k} = \mathbf{n} \sqrt{\varepsilon\mu}\, \omega/c. \tag{1.2.14}$$

Dans la suite de cet ouvrage, nous utiliserons aussi la notation complexe pour l'intensité de champ de l'onde

$$\mathbf{E}(z,\ t) = \mathbf{E}_0' \exp[i(\pm kz - \omega t)]. \tag{1.2.15}$$

Dans ce cas, en prenant la moyenne, il faut utiliser le produit réel $\mathbf{EE}^*$ où le signe * signifie la conjugaison complexe :

$$I = \langle \mathbf{EE}^* \rangle. \tag{1.2.16}$$

Justifions la notation complexe. Supposons pour simplifier que la grandeur E soit scalaire. Représentons $E_0' = E_0 \exp(i\beta)$, où E_0 et β sont des grandeurs réelles. En introduisant la notation $\Psi = \beta \pm kz - \omega t$, mettons l'expression (1.2.12) sous la forme

$$E = E_0 \operatorname{Re}\{\exp(i\Psi)\} = E_0 \cos \Psi,$$

et l'expression (1.2.15) sous la forme

$$E = E_0 \exp(i\Psi).$$

Dans le premier cas l'intensité lumineuse s'exprime par

$$I = \langle E^2 \rangle = E_0^2 \langle \cos^2 \Psi \rangle = E_0^2 (\langle \cos 2\Psi \rangle + 1)/2 = E_0^2/2$$

et dans le deuxième cas, par

$$I = \langle EE^* \rangle = E_0^2.$$

On voit que dans les deux cas le résultat obtenu est le même (au facteur 1/2 près), mais que la notation complexe permet de faire une moyenne le plus simplement.

Décomposition spectrale. Pratiquement, toute onde peut être représentée sous la forme d'une superposition d'ondes monochromatiques de différente fréquence. A cet effet, il convient d'effectuer le développement en intégrale de Fourier suivant les ondes monochromatiques (appelé développement spectral ou décomposition spectrale) :

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)\, e^{-i\omega t}\, d\omega, \tag{1.2.17}$$

où $f(t)$ désigne toute composante du vecteur $\mathbf{E}$ ou du vecteur $\mathbf{H}$. La fonction $F(\omega)$ (ses valeurs sont appelées composantes de Fourier) s'exprime par $f(t)$ au moyen de la relation

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{1.2.18}$$

Puisque $f(t)$ est une fonction réelle, il résulte de (1.2.18) que

$$F(-\omega) = F^*(\omega). \tag{1.2.19}$$

En vertu de (1.2.11), pour obtenir l'intensité lumineuse, il faut considérer les intégrales du type $\int f^2(t)\,dt$. Etant donné que T est très grande par rapport à la période des oscillations de la fonction $f(t)$, nous utiliserons pour l'intégration les limites infiniment grandes. Exprimons l'intégrale $\int\limits_{-\infty}^{\infty} f^2(t)\,dt$ par les composantes de Fourier:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} f^2(t)\,dt = \int\limits_{-\infty}^{\infty} f(t)\Big[\int\limits_{-\infty}^{\infty} F(\omega)\,e^{-i\omega t}\,d\omega\Big]\,dt =$$

$$= \int\limits_{-\infty}^{\infty} F(\omega)\Big[\int\limits_{-\infty}^{\infty} f(t)\,e^{-i\omega t}\,dt\Big]\,d\omega =$$

$$= 2\pi \int\limits_{-\infty}^{\infty} F(\omega)\,F^*(\omega)\,d\omega = 4\pi \int\limits_{0}^{\infty} |F(\omega)|^2\,d\omega.$$

Ainsi

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} f^2(t)\,dt = 4\pi \int\limits_{0}^{\infty} |F(\omega)|^2\,d\omega. \qquad (1.2.20)$$

Introduisons une fonction $\rho(\omega)$ qui sera largement utilisée par la suite:

$$\rho = \int\limits_{0}^{\infty} \rho(\omega)\,d\omega. \qquad (1.2.21)$$

La fonction $\rho(\omega)$ est appelée densité spectrale de rayonnement, $\rho(\omega)\,d\omega$ exprime la densité de rayonnement de pulsations comprises dans l'intervalle de ω à $\omega + d\omega$.

Polarisation d'une onde lumineuse. A la notion de polarisation est liée la notion de direction du champ, par exemple du vecteur **E**, dans l'onde lumineuse. Lorsque les directions du vecteur **E** sont ordonnées, on dit que la lumière est polarisée.

La lumière représentée par une onde monochromatique plane est dans tous les cas une lumière polarisée. Revenons à l'expression (1.2.12). Si le vecteur d'amplitude $\mathbf{E}_0'$ s'avère réel, les vibrations du vecteur **E** s'effectuent tout le temps dans un seul et même plan (plan de vibration); on dit dans ce cas que la lumière est polarisée rectilignement. Dans le cas général, le vecteur $\mathbf{E}_0'$ est un vecteur complexe de sorte que l'extrémité du vecteur **E** décrit une ellipse dans un plan

perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde ; dans ce cas on dit que la lumière est polarisée elliptiquement.

Examinons de plus près le cas général qui vient d'être indiqué. Soit $(E_0')^2 = |(E_0')^2| \exp(i2\gamma)$, où 2γ désigne l'argument du nombre complexe $(E_0')^2$. Représentons ensuite

$$\mathbf{E}_0' = \xi \exp(i\gamma).$$

Notons que ξ^2 est un nombre réel ($\xi^2 = (E_0')^2 \exp(-i2\gamma) = |(E_0')^2|$). Enfin, représentons ξ sous la forme d'une somme de deux vecteurs réels : $\xi = \xi_1 + i\xi_2$. Finalement, au lieu de (1.2.12) écrivons

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathrm{Re}\,\{(\xi_1 + i\xi_2) \exp[i(kz - \omega t + \gamma)]\}. \qquad (1.2.22)$$

Du fait que ξ^2 est réel il résulte que les vecteurs ξ_1 et ξ_2 sont perpendiculaires entre eux. Choisissons l'axe des x le long du vecteur ξ_1. Alors

$$E_x(z, t) = \xi_1 \,\mathrm{Re}\,\{\exp[i(kz - \omega t + \gamma)]\} = \\ = \xi_1 \cos(kz - \omega t + \gamma), \qquad (1.2.23a)$$

$$E_y(z, t) = \pm\, \xi_2 \,\mathrm{Re}\,\{i \exp[i(kz - \omega t + \gamma)]\} = \\ = \mp\, \xi_2 \sin(kz - \omega t + \gamma) \qquad (1.2.23b)$$

(les signes $\pm$ sont liés aux deux sens possibles du vecteur ξ_2 : le long de l'axe des y et dans le sens contraire). De (1.2.23) on déduit

$$(E_x^2/\xi_1^2) + (E_y^2/\xi_2^2) = 1. \qquad (1.2.24)$$

On voit donc que l'extrémité du vecteur **E** décrit en effet dans le plan (xy) une ellipse définie par l'équation (1.2.24) ; le temps de rotation est de $2\pi/\omega$. Quant à l'extrémité du vecteur **H**, elle tourne évidemment en synchronisme avec l'extrémité du vecteur **E**.

On distingue la polarisation elliptique droite et la polarisation elliptique gauche, cette distinction étant liée à la présence de deux signes dans la relation (1.2.23b). Si l'observateur placé face à l'onde voit le vecteur **E** tourner dans le sens des aiguilles d'une montre, on dit que la polarisation est droite, dans le cas contraire, la polarisation est dite gauche. Indiquons deux cas particuliers : pour $\xi_1 = \xi_2$, l'ellipse se transforme en une circonférence (polarisation circulaire) ; pour $\xi_1 = 0$ ou pour $\xi_2 = 0$, l'ellipse dégénère en une droite (polarisation rectiligne). Une onde polarisée elliptiquement peut être considérée comme la superposition de deux ondes polarisées rectilignement dont l'une est décrite par l'expression (1.2.23a) et l'autre par l'expression (1.2.23b).

Ainsi, une onde monochromatique plane se caractérise par le vecteur d'onde **k** et l'indice de polarisation α. L'indice de polarisation peut prendre l'une des deux valeurs ($\alpha = 1, 2$) correspondant à deux polarisations indépendantes : droite ou gauche dans le cas d'une

polarisation elliptique ou circulaire, ou bien le long de deux axes perpendiculaires entre eux dans le cas d'une polarisation rectiligne.

Dans le cas général, l'onde lumineuse est une superposition d'ondes monochromatiques. Dans chacune des ondes monochromatiques, l'extrémité du vecteur **E** décrit son ellipse avec un temps de rotation égal à $2\pi/\omega$. Il en résulte une lumière partiellement polarisée caractérisée par un certain degré de polarisation. Le degré de polarisation est déterminé à l'aide d'un polarimètre, appareil laissant passer les ondes avec des vibrations dans un plan déterminé seulement (dit plan de polarisation). En faisant tourner ce plan de polarisation autour de la direction de propagation de l'onde, on mesure, pour les différentes positions, l'intensité de la lumière qui a traversé le polarimètre et on fixe la valeur maximale (I_2) et la valeur minimale (I_1) de l'intensité. Le degré de polarisation ν est donné par la relation :

$$\nu = (I_2 - I_1)/(I_2 + I_1). \qquad (1.2.25)$$

Pour une lumière polarisée rectilignement $\nu = 1$. Pour une lumière non polarisée et une lumière polarisée circulairement $\nu = 0$.

Le cas d'une lumière à polarisation circulaire et celui d'une lumière non polarisée présentent une ressemblance apparente ($\nu = 0$). Les deux cas peuvent être considérés comme le résultat d'un mélange (de la superposition) de deux ondes lumineuses ayant la même amplitude et polarisées rectilignement dans des directions perpendiculaires. Pourtant, dans le cas de la lumière à polarisation circulaire, ce sont les intensités de champs qui s'ajoutent (dans ce cas ce sont les rapports de phases des ondes à mélanger qui ont de l'importance), alors que pour une lumière non polarisée ce sont les amplitudes qui s'additionnent. Remarquons, en anticipant un peu, que dans le premier cas il y a interférence des ondes à mélanger tandis que dans le second cas l'interférence ne se produit pas.

Cohérence totale et cohérence partielle. Soient deux ondes lumineuses $\mathbf{E}_1$ et $\mathbf{E}_2$ à un certain point A. L'intensité lumineuse à ce point A sera définie par la relation

$$I = \langle(\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2)^2\rangle = I_1 + I_2 + 2\langle\mathbf{E}_1\mathbf{E}_2\rangle, \qquad (1.2.26)$$

où $I_1 = \langle E_1^2\rangle$ est l'intensité lumineuse au point A en l'absence de l'onde $\mathbf{E}_2$; $I_2 = \langle E_2^2\rangle$ l'intensité lumineuse mais en l'absence de l'onde $\mathbf{E}_1$. Deux situations peuvent se présenter :

1) $\langle\mathbf{E}_1\mathbf{E}_2\rangle \neq 0$; dans ce cas $I \neq I_1 + I_2$ et donc il y a interférence des ondes $\mathbf{E}_1$ et $\mathbf{E}_2$;

2) $\langle\mathbf{E}_1\mathbf{E}_2\rangle = 0$; dans ce cas $I = I_1 + I_2$, les ondes $\mathbf{E}_1$ et $\mathbf{E}_2$ n'interfèrent pas et l'intensité lumineuse résultante est égale à la somme des intensités.

Pour que les ondes considérées puissent interférer il est nécessaire qu'elles possèdent une propriété dite de cohérence. La notion de cohérence est équivalente à celles de concordance et de corrélation. Dans le cas général, en optique classique, on entend par cohérence la corrélation de caractéristiques du champ de l'onde lumineuse quelles

qu'elles soient (par exemple de la phase d'onde) considérées dans les différents points de l'espace aux divers instants de temps.

Considérons deux ondes lumineuses monochromatiques planes de même pulsation ω; supposons, par souci de simplification, que les deux ondes ont la même amplitude et, en outre, sont polarisées rectilignement et également (cette dernière circonstance permet de considérer une seule projection du vecteur intensité):

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 \cos(\varphi_1 - \omega t), \\ E_2 &= E_0 \cos(\varphi_2 - \omega t). \end{aligned} \tag{1.2.27}$$

Dans le cas considéré, on a

$$\begin{aligned} 2\langle E_1 E_2\rangle &= 2E_0^2 \langle \cos(\varphi_1 - \omega t)\cos(\varphi_2 - \omega t)\rangle = \\ &= E_0^2 [\cos(\varphi_1 - \varphi_2) + \langle \cos(\varphi_1 + \varphi_2 - 2\omega t)\rangle] = \\ &= E_0^2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) = 2I_0 \cos(\varphi_1 - \varphi_2). \end{aligned} \tag{1.2.28}$$

Il est facile de voir que deux ondes monochromatiques planes de même pulsation sont toujours cohérentes. Ce cas correspond à une cohérence dite totale. On a ici

$$I = 2I_0 [1 + \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]. \tag{1.2.29}$$

Comme il a été indiqué précédemment, les ondes planes sont une idéalisation. Quant aux ondes monochromatiques planes, elles doivent être considérées comme une idéalisation encore plus grande. Pour produire de telles ondes il est nécessaire d'avoir des sources ponctuelles de lumière monochromatique (la source ponctuelle produit une onde sphérique qui peut être transformée à l'aide d'une lentille en une onde plane). Les sources de lumière réelles ne sont ni ponctuelles, ni monochromatiques; les ondes qu'elles émettent peuvent tout au plus ressembler à des ondes monochromatiques planes. En appliquant l'expression (1.2.27) à de telles ondes il est nécessaire de tenir compte du fait que E_0 et φ dépendent maintenant du temps. Pour simplifier, nous nous contenterons de considérer la variation de la phase φ en fonction du temps; dans ce cas

$$2\langle E_1 E_2\rangle = E_0^2 \langle \cos(\varphi_1 - \varphi_2)\rangle \tag{1.2.30}$$

et, par conséquent,

$$I = 2I_0 [1 + \langle \cos(\varphi_1 - \varphi_2)\rangle]. \tag{1.2.31}$$

Plus la moyenne $\langle \cos(\varphi_1 - \varphi_2)\rangle$ est voisine de zéro, plus faible est l'effet d'interférence (plus faible est le degré de cohérence de l'onde). A la limite, lorsque $\langle \cos(\varphi_1 - \varphi_2)\rangle = 0$, il n'y a en général pas de cohérence. Tous les cas intermédiaires possibles entre ce cas limite et le cas de la cohérence totale correspondent à une cohérence dite partielle.

Ondes monochromatiques planes et ondes réelles. En précisant les remarques faites au § 1.1, observons que l'étude classique du rayonnement optique est fondée sur le concept d'onde lumineuse monochromatique plane. Une telle onde est définie par le vecteur d'onde **k** et la polarisation α ; en vertu de (1.2.13) la pulsation de cette onde est égale à $\omega = ck$ et la longueur d'onde à $\lambda = 2\pi/k$. Une onde monochromatique plane est une onde totalement (parfaitement) cohérente.

L'importance que présente la notion d'onde monochromatique plane tient à ce que les ondes réelles peuvent être représentées par une superposition d'ondes monochromatiques planes. En cas de description quantique, à chacune des ondes faisant partie d'une telle superposition répond un certain nombre de photons à l'état $\mathbf{k}\alpha$ correspondant.

La formation de toute superposition est nécessairement accompagnée d'un certain « désaccord » des paramètres des ondes. En résultat d'un tel « désaccord » on a, dans des situations réelles, une cohérence partielle, une polarisation partielle et une monochromaticité partielle. Pour pouvoir évaluer quantitativement les situations réelles, il est nécessaire d'introduire des notions telles que le degré de cohérence, le degré de polarisation et le degré de monochromaticité. Le degré de polarisation est défini par la relation (1.2.25) ; quant au degré de cohérence et au degré de monochromaticité, ils seront étudiés au § 1.4.

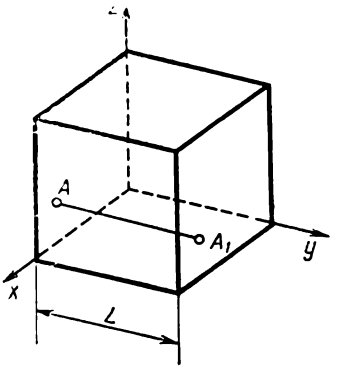


Fig. 1.3

1.3. Passage des ondes lumineuses aux ensembles de photons

Champ d'onde lumineuse dans un volume fini. Dans une première étape du passage de la description classique à la description corpusculaire, imaginons que le rayonnement est confiné à l'intérieur d'un certain volume fini V qui peut être toutefois aussi grand que l'on veut. Pour simplifier, choisissons ce volume sous la forme d'un cube d'arête L (fig. 1.3). Considérons une onde monochromatique plane qui se propage par exemple le long de l'axe des y et exigeons que soient remplies les conditions aux limites dites cycliques :

$$\exp(ik_y 0) = \exp(ik_y L) = 1. \qquad (1.3.1)$$

Ces conditions aux limites signifient que les vibrations du vecteur **E** de l'onde aux points symétriques A et A_1 situés sur les faces opposées

du cube sont identiques. En d'autres termes, l'onde lumineuse arrivée à un certain instant au point A_1 et l'onde lumineuse partant à cet instant du point A se trouvent identiques. Tout se passe comme si après avoir atteint le point A_1 l'onde lumineuse ne se réfléchissait pas vers l'arrière mais reprenait tout de suite le mouvement du point A vers le point A_1 dans le volume V.

De (1.3.1) il résulte que

$$k_y = 2\pi n/L, \tag{1.3.2}$$

où n est un entier. On obtient un résultat analogue pour k_x et k_z. Ainsi l'espace des vecteurs d'onde (l'espace dans lequel on porte en coordonnées les valeurs de k_x, k_y et k_z; il est appelé espace k) se trouve divisé en cellules de « volume »

$$\Delta_0 = 8\pi^3/L^3 = 8\pi^3/V. \tag{1.3.3}$$

A chacune de ces cellules correspondent deux ondes monochromatiques planes qui diffèrent l'une de l'autre par la polarisation.

Désignons par $g(\omega)\,d\omega$ le nombre d'ondes se trouvant dans l'intervalle de pulsations de ω à $\omega + d\omega$. Cherchons ce nombre. Puisque $\omega = ck$ (la relation entre la pulsation et le vecteur d'onde est isotrope), à cet intervalle de pulsations correspond dans l'espace k une couche sphérique de rayon $k = \omega/c$ et d'épaisseur $dk = d\omega/c$. Le « volume » de cette couche est égal à $4\pi k^2\,dk = 4\pi\omega^2\,d\omega/c^3$. En divisant ce « volume » par le « volume » Δ_0 d'une cellule et en le multipliant par 2 (compte tenu des deux polarisations), on trouve la quantité cherchée

$$g(\omega)\,d\omega = V\omega^2\,d\omega/\pi^2c^3. \tag{1.3.4}$$

On voit donc que le champ d'onde peut être décrit dans l'espace k à l'aide d'une collection de quantités discrète bien qu'infinie, à savoir à l'aide des vecteurs $\mathbf{k}$. C'est cette opération qui constitue un premier pas vers une description quantique (corpusculaire) de la lumière.

Décomposition d'un champ en oscillateurs. Pour passer des ondes lumineuses classiques aux ensembles de photons il faut exécuter une opération préliminaire dénommée « décomposition du champ en oscillateurs ». Cette opération utilise le fait que dans l'espace k le champ d'onde est décrit par une collection discrète de quantités. Décomposons le potentiel vectoriel suivant la collection discrète d'ondes monochromatiques planes:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} [\mathbf{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}} + \mathbf{a}^*_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{kr}}],$$

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}} \sim e^{-i\omega t}, \quad \omega = ck. \tag{1.3.5}$$

Compte tenu de (1.1.12), on en déduit pour le vecteur $\mathbf{E}$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} ik\,[\mathbf{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}} - \mathbf{a}^*_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{kr}}]. \tag{1.3.6}$$

Ensuite, considérons l'énergie W du champ d'onde dans le volume V. En partant de (1.2.3), on obtient

$$W=\frac{1}{4\pi}\int_V E^2(\mathbf{r},\ t)\,dV. \tag{1.3.7}$$

Introduisons dans cette dernière expression la décomposition (1.3.6). En le faisant, tenons compte du fait que toutes les intégrales du type $\int_0^L \exp(i2\pi nx/L)\,dx$ se réduisent à zéro pour $n \neq 0$ et donnent L (c'est-à-dire finalement V) pour $n = 0$. Ainsi donc,

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{4\pi}\int \sum_{\mathbf{k}} ik\,[\mathbf{a}_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kr}} - \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^{*}e^{-i\mathbf{kr}}]\times \\ &\times \sum_{\mathbf{k}'} ik'\,[\mathbf{a}_{\mathbf{k}'}e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}} - \mathbf{a}_{\mathbf{k}'}^{*}e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}]\,dV = \\ &= -\frac{1}{4\pi}\int \sum_{\mathbf{k}} k^2\,[\mathbf{a}_{\mathbf{k}}e^{i\mathbf{kr}} - \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^{*}e^{-i\mathbf{kr}}]^2\,dV = \\ &= \frac{1}{2\pi}\sum_{\mathbf{k}} k^2\mathbf{a}_{\mathbf{k}}\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^{*}\int dV = \frac{V}{2\pi}\sum_{\mathbf{k}} k^2\mathbf{a}_{\mathbf{k}}\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^{*}. \end{aligned} \tag{1.3.8}$$

La donnée des vecteurs $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ définit complètement le champ dans le volume V. Les vecteurs $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ sont appelés « variables discrètes » du champ.

Après cela, il est judicieux de passer des variables $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ aux « variables canoniques » : aux coordonnées généralisées $\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}$ et aux impulsions généralisées $\mathbf{P}_{\mathbf{k}}$, qui satisfont aux équations canoniques de la mécanique (équations d'Hamilton) :

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{Q}_{\mathbf{k}}}H = -\frac{d}{dt}\mathbf{P}_{\mathbf{k}},\quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_{\mathbf{k}}}H = \frac{d}{dt}\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}, \tag{1.3.9}$$

où H est la fonction d'Hamilton (l'énergie totale) de l'objet considéré. Le passage de la mécanique classique à la mécanique quantique suppose le remplacement des variables canoniques par des opérateurs correspondants. C'est justement pour cette raison qu'il y a intérêt à introduire $\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}$ et $\mathbf{P}_{\mathbf{k}}$ au lieu de $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$ et $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}^{*}$.

Passons aux variables canoniques à l'aide des relations

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_{\mathbf{k}} &= \sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}}\,(\mathbf{a}_{\mathbf{k}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^{*}), \\ \mathbf{P}_{\mathbf{k}} &= \frac{d}{dt}\mathbf{Q}_{\mathbf{k}} = -i\omega\sqrt{\frac{V}{4\pi c^2}}\,(\mathbf{a}_{\mathbf{k}} - \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^{*}), \end{aligned} \tag{1.3.10}$$

d'où

$$\mathbf{a}_{\mathbf{k}} = \frac{i}{k}\sqrt{\frac{\pi}{V}}\,(\mathbf{P}_{\mathbf{k}} - i\omega\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}). \tag{1.3.11}$$

En portant (1.3.11) dans (1.3.8) on obtient

$$W = \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{P}_{\mathbf{k}}^2 + \omega^2 \mathbf{Q}_{\mathbf{k}}^2)/2. \qquad (1.3.12)$$

Puisque div $\mathbf{A} = 0$, on a $\mathbf{k}\mathbf{a}_{\mathbf{k}} = 0$; on en déduit : $\mathbf{k}\mathbf{Q}_{\mathbf{k}} = 0$ et $\mathbf{k}\mathbf{P}_{\mathbf{k}} = 0$. Les vecteurs $\mathbf{Q}_{\mathbf{k}}$ et $\mathbf{P}_{\mathbf{k}}$ sont perpendiculaires à la direction de propagation de l'onde et, par conséquent, ils comportent chacun deux composantes indépendantes qui seront fixées par l'indice de polarisation α. Dès lors, l'expression (1.3.12) peut être récrite sous la forme

$$W = \sum_{\alpha=1}^{2} \sum_{\mathbf{k}} W_{\mathbf{k}\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{2} \sum_{\mathbf{k}} (P_{\mathbf{k}\alpha}^2 + \omega^2 Q_{\mathbf{k}\alpha}^2)/2. \qquad (1.3.13)$$

Il est aisé de voir que $W_{\mathbf{k}\alpha}$ est l'énergie totale de l'oscillateur harmonique linéaire du type $\mathbf{k}\alpha$ ($P_{\mathbf{k}\alpha}^2/2$ est le terme cinétique et $\omega^2 Q_{\mathbf{k}\alpha}^2/2$ le terme potentiel).

Ainsi, l'énergie du champ est la somme des énergies des oscillateurs harmoniques linéaires. A chaque oscillateur correspond une onde monochromatique plane déterminée par le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et l'indice de polarisation α.

Problème du rayonnement du corps noir. Il est commode de continuer à s'approcher de la description quantique en prenant d'abord le cas particulier du rayonnement en équilibre ou, autrement dit, du rayonnement du corps noir. Rappelons que par corps noir on entend une enceinte fermée (de volume V) dont les parois sont maintenues à une température constante T. Cherchons la densité spectrale $\rho(\omega)$ de rayonnement à l'intérieur de cette enceinte.

Suivant (1.3.13), représentons $\rho(\omega)\, d\omega$ sous la forme d'une somme des énergies des oscillateurs. Le rayonnement étant en équilibre, cette somme peut s'écrire sous une forme bien simple :

$$\rho(\omega)\, d\omega = \langle E_\omega \rangle\, g(\omega)\, d\omega / V, \qquad (1.3.14)$$

où $\langle E_\omega \rangle$ est l'énergie moyenne, à la température T, d'un oscillateur de pulsation ω (il s'agit de la moyenne statistique) ; $g(\omega)\, d\omega$ le nombre d'oscillateurs dans le volume V de l'enceinte, dont les pulsations sont comprises entre ω et $\omega + d\omega$. La fonction $g(\omega)$ est décrite par l'expression (1.3.4) ; il ne reste donc qu'à chercher $\langle E_\omega \rangle$. Considérons deux cas.

Oscillateur classique. Dans ce cas, on a

$$\langle E_\omega \rangle = kT, \qquad (1.3.15)$$

où k est la constante de Boltzmann. Finalement, on obtient la formule bien connue de Rayleigh-Jeans :

$$\rho(\omega) = \omega^2 kT / \pi^2 c^3. \qquad (1.3.16)$$

Sur la figure 1.4, ce résultat est représenté en pointillé. Lorsque la fréquence augmente, ce résultat conduit à une énergie infiniment grande du champ de rayonnement, ce qui n'a pas de sens physique (phénomène connu sous le nom de « catastrophe ultraviolette »). Pour cette raison, le domaine d'applicabilité de la formule (1.3.16) doit être limité par des fréquences suffisamment basses.

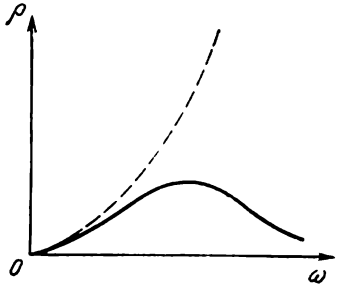


Fig. 1.4

Oscillateur quantique. Ce cas étant particulièrement important, nous allons l'étudier avec plus de détails.

Les niveaux d'énergie d'un oscillateur quantique sont décrits par l'expression

$$E_n = \hbar\omega\,(n + 1/2), \qquad n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{1.3.17}$$

Soit w_n la probabilité pour que l'oscillateur occupe à la température T le n-ième niveau. En utilisant la distribution de Boltzmann, représentons

$$w_n \sim \exp\,(-\,E_n/kT). \tag{1.3.18}$$

Dès lors

$$\langle E_\omega\rangle = \frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} E_n \exp\,(-E_n/kT)}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} \exp\,(-E_n/kT)}. \tag{1.3.19}$$

En portant (1.3.17) dans (1.3.19), on obtient

$$\langle E_\omega\rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega\,\frac{\sum\limits_{n=0}^{\infty} n \exp\,(-\hbar\omega n/kT)}{\sum\limits_{n=0}^{\infty} \exp\,(-\hbar\omega n/kT)}. \tag{1.3.20}$$

Profitons de la formule donnant la somme des termes d'une progression géométrique décroissante illimitée et représentons la somme figurant au dénominateur de l'expression (1.3.20) sous la forme

$$\sum_{n=0}^{\infty} \exp\,(-\hbar\omega n/kT) = \frac{1}{1-\exp\,(-\hbar\omega/kT)}. \tag{1.3.21}$$

En dérivant cette dernière égalité par rapport à la pulsation, on obtient

$$\sum_{n=0}^{\infty} n \exp\,(-\hbar\omega n/kT) = \exp\,(-\hbar\omega/kT)/[1-\exp\,(-\hbar\omega/kT)]^2. \tag{1.3.22}$$

Portons (1.3.21) et (1.3.22) dans (1.3.20) et modifions le niveau de référence pour l'énergie pour éviter d'avoir à tenir compte dans la suite du terme constant $\hbar\omega/2$.

En définitive, on obtient pour l'énergie moyenne d'un oscillateur quantique l'expression suivante :

$$\langle E_\omega \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \tag{1.3.23}$$

Passons de cette expression à celle de $\rho(\omega)$:

$$\rho(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}, \tag{1.3.24}$$

connue sous le nom de formule de Planck. Sur la figure 1.4 ce résultat est représenté en trait plein. Il est en bon accord avec l'expérience.

Remarquons que pour $kT \gg \hbar\omega$, on peut poser : $\exp(\hbar\omega/kT) \approx \approx 1 + (\hbar\omega/kT)$ de sorte que la relation (1.3.23) se ramène à la relation classique (1.3.15) et la formule de Planck se transforme en formule de Rayleigh-Jeans. Cela signifie qu'à des températures suffisamment élevées, lorsque l'énergie moyenne de l'oscillateur est très grande par rapport à la distance entre ses niveaux énergétiques, l'effet de quantification de l'énergie de l'oscillateur perd de son importance.

Fonction de distribution d'un ensemble de photons en équilibre. Faisons encore un pas tout en restant dans le cadre du problème du rayonnement en équilibre. Imaginons qu'au lieu d'un oscillateur quantique de pulsation ω occupant le n-ième niveau, nous ayons n photons d'énergie $\hbar\omega$. Dans ce cas, le passage de l'oscillateur à un niveau énergétique plus élevé signifiera l'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ et le passage à un niveau plus bas l'absorption d'un photon de même énergie. En divisant $\langle E_\omega \rangle$ [voir (1.3.23)] par $\hbar\omega$, nous trouverons le nombre ν_ω de photons par oscillateur de pulsation ω se trouvant dans un ensemble de photons en équilibre thermodynamique à la température T :

$$\nu_\omega = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \tag{1.3.25}$$

En multipliant ν_ω par le nombre d'oscillateurs $g(\omega)$, nous trouverons le nombre de photons d'énergie $\hbar\omega$ dans le volume unité de l'ensemble de photons en état d'équilibre que nous considérons :

$$N(\omega) = \frac{\omega^2/\pi^2 c^3}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \tag{1.3.26}$$

La fonction $N(\omega)$ est appelée fonction de distribution des photons. La quantité $N(\omega)\,d\omega$ est le nombre de photons de pulsations comprises entre ω et $\omega + d\omega$ se trouvant dans le volume unité de l'ensemble

de photons. L'expression (1.3.26) fournit la fonction de distribution pour un ensemble de photons en équilibre.

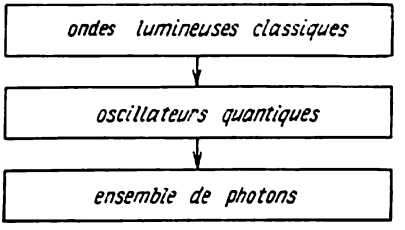
En « langage » de photons, la formule (1.3.24) signifie que l'énergie d'un champ est égale à la somme des énergies des photons qui représentent ce champ:

$$\rho(\omega) = \hbar\omega N(\omega). \tag{1.3.27}$$

Remarquons que le résultat (1.3.27) est en plein accord avec (1.1.22).

Pour établir une comparaison entre un sous-ensemble de n photons et un oscillateur quantique occupant le n-ième niveau, on suppose évidemment que pour caractériser un photon distinct on utilise les grandeurs qui caractérisent l'oscillateur correspondant et, par conséquent, l'onde monochromatique correspondante. Ces grandeurs sont le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et l'indice de polarisation α. Cela s'accorde bien avec les observations faites au § 1.1 selon lesquelles l'état d'un photon est défini si l'on a donné l'impulsion du photon $\hbar\mathbf{k}$ et la polarisation α.

Ainsi, l'exemple envisagé du problème du rayonnement d'un corps noir permet d'illustrer d'une façon assez simple le passage:



(1.3.28)

Plus loin, nous indiquerons, sans entrer dans les détails, comment ce passage est effectué dans le cas général.

Quantification du champ. Opérateurs de création et d'annihilation des photons. En mécanique quantique il existe deux méthodes différentes dans leur principe pour considérer le comportement des objets dans le temps. La première méthode qui est caractéristique de la mécanique quantique non relativiste, consiste à étudier les variations dans le temps des états d'un objet microscopique concret; les arguments de la fonction d'onde sont constitués dans ce cas par les caractéristiques de l'objet, par exemple ses coordonnées. La deuxième méthode, connue sous le nom de méthode de seconde quantification, consiste à étudier les variations dans le temps du nombre d'objets microscopiques se trouvant dans un état concret ou dans un autre; les arguments de la fonction d'onde sont les nombres d'occupation des états concrets par les objets microscopiques. Quant à la lumière, la première méthode ne lui est pas applicable à priori: lors de l'in-

teraction de la lumière et de la matière on assiste à la création et à l'annihilation des photons de sorte qu'il s'avère impossible de suivre dans le temps les variations des états d'un seul photon quelconque. Pour l'étude de la lumière, on a recours à la deuxième méthode, c'est-à-dire à la seconde quantification.

La variable principale utilisée dans la méthode de seconde quantification est $N_{\mathbf{k}\alpha}$, c'est-à-dire le nombre de photons à l'état $\mathbf{k}\alpha$. Introduisons une fonction d'onde $\psi(N_{\mathbf{k}\alpha}, t)$. Le carré du module de cette fonction donne la probabilité pour que $N_{\mathbf{k}\alpha}$ photons se trouvent à l'instant t dans l'état $\mathbf{k}\alpha$. Les variables discrètes $\mathbf{a}_{\mathbf{k}\alpha}$ et $\mathbf{a}^*_{\mathbf{k}\alpha}$ du champ seront considérées maintenant comme des opérateurs agissant sur la fonction $\psi(N_{\mathbf{k}\alpha}, t)$. En utilisant ces opérateurs, déterminons les opérateurs $c_{\mathbf{k}\alpha}$ et $c^+_{\mathbf{k}\alpha}$:

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}\alpha} &= \sqrt{V\omega/2\pi\hbar c^2}\,\mathbf{a}_{\mathbf{k}\alpha}, \\ c^+_{\mathbf{k}\alpha} &= \sqrt{V\omega/2\pi\hbar c^2}\,\mathbf{a}^*_{\mathbf{k}\alpha}. \end{aligned} \tag{1.3.29}$$

L'action des opérateurs $c_{\mathbf{k}\alpha}$ et $c^+_{\mathbf{k}\alpha}$ sur la fonction $\psi(N_{\mathbf{k}\alpha}, t)$ donne les résultats suivants:

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}\alpha}\psi(N_{\mathbf{k}\alpha}, t) &= \sqrt{N_{\mathbf{k}\alpha}}\,\psi(N_{\mathbf{k}\alpha}-1, t), \\ c^+_{\mathbf{k}\alpha}\psi(N_{\mathbf{k}\alpha}, t) &= \sqrt{N_{\mathbf{k}\alpha}+1}\,\psi(N_{\mathbf{k}\alpha}+1, t). \end{aligned} \tag{1.3.30}$$

L'examen de l'expression (1.3.30) montre que l'action de l'opérateur $c_{\mathbf{k}\alpha}$ a pour effet de provoquer l'absorption d'un photon à l'état $\mathbf{k}\alpha$; cet opérateur est appelé opérateur d'annihilation ou d'absorption du photon. L'action de l'opérateur $c^+_{\mathbf{k}\alpha}$ a pour résultat la production d'un photon à l'état $\mathbf{k}\alpha$; cet opérateur est dit opérateur de création ou d'émission du photon. Les opérateurs $c_{\mathbf{k}\alpha}$ et $c^+_{\mathbf{k}\alpha}$ obéissent à la relation de permutation suivante:

$$c_{\mathbf{k}\alpha}c^+_{\mathbf{k}\alpha} - c^+_{\mathbf{k}\alpha}c_{\mathbf{k}\alpha} = 1. \tag{1.3.31}$$

Dans la méthode de seconde quantification, les variables canoniques $Q_{\mathbf{k}\alpha}$ et $P_{\mathbf{k}\alpha}$ sont remplacées par des opérateurs correspondants agissant sur la fonction $\psi(N_{\mathbf{k}\alpha}, t)$. Conformément à (1.3.13), l'opérateur énergie (l'hamiltonien) du champ H peut s'écrire sous la forme

$$H = \sum_{\alpha=1}^{2} \sum_{\mathbf{k}} (P^2_{\mathbf{k}\alpha} + \omega^2 Q^2_{\mathbf{k}\alpha})/2. \tag{1.3.32}$$

Compte tenu de (1.3.10) et (1.3.29) on trouve

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}\alpha} &= (\omega Q_{\mathbf{k}\alpha} + iP_{\mathbf{k}\alpha})/\sqrt{2\hbar\omega}, \\ c^+_{\mathbf{k}\alpha} &= (\omega Q_{\mathbf{k}\alpha} - iP_{\mathbf{k}\alpha})/\sqrt{2\hbar\omega}. \end{aligned} \tag{1.3.33}$$

En utilisant (1.3.33), mettons (1.3.32) sous la forme

$$H=\sum_{\alpha=1}^{2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\hbar\omega}{2}(c_{\mathbf{k}\alpha}c^{+}_{\mathbf{k}\alpha}+c^{+}_{\mathbf{k}\alpha}c_{\mathbf{k}\alpha}). \tag{1.3.34}$$

Compte tenu de (1.3.31), ce dernier résultat devient

$$H=\sum_{\alpha=1}^{2}\sum_{\mathbf{k}}\hbar\omega\left((c^{+}_{\mathbf{k}\alpha}c_{\mathbf{k}\alpha}+\frac{1}{2}\right). \tag{1.3.35}$$

Considérons, à l'aide de (1.3.35), l'équation pour les états stationnaires du champ de rayonnement: $H\psi = W\psi$. Faisons agir l'opérateur (1.3.35) sur la fonction $\psi(N_{\mathbf{k}\alpha})$, en tenant compte de (1.3.30). Il est facile d'établir que

$$c^{+}_{\mathbf{k}\alpha}c_{\mathbf{k}\alpha}\psi(N_{\mathbf{k}\alpha})=\sqrt{N_{\mathbf{k}\alpha}}\;c^{+}_{\mathbf{k}\alpha}\psi(N_{\mathbf{k}\alpha}-1)=N_{\mathbf{k}\alpha}\,\psi(N_{\mathbf{k}\alpha}).$$

On en déduit immédiatement

$$W=\sum_{\alpha=1}^{2}\sum_{\mathbf{k}}W_{\mathbf{k}\alpha}=\sum_{\alpha=1}^{2}\sum_{\mathbf{k}}\hbar\omega\left(N_{\mathbf{k}\alpha}+\frac{1}{2}\right). \tag{1.3.36}$$

Comme il fallait s'y attendre, les valeurs propres de l'hamiltonien (1.3.32) se trouvent exprimées au moyen des niveaux énergétiques des oscillateurs harmoniques linéaires. Ce résultat coïncide, au terme $\hbar\omega/2$ près, avec (1.1.22).

Schéma général de passage d'une description classique à une description quantique. Ainsi, le passage des ondes lumineuses aux ensembles de photons implique la décomposition du champ de rayonnement en oscillateurs (le rayonnement étant considéré dans un certain volume fini), la quantification des oscillateurs, la comparaison de l'ensemble de n photons à l'état $\mathbf{k}\alpha$ correspondant avec l'oscillateur au n-ième niveau.

Au point de vue mathématique, ce passage exige l'exécution successive des deux opérations suivantes: 1) le passage du potentiel $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ aux variables discrètes du champ $\mathbf{a}_{\mathbf{k}\alpha}$ et $\mathbf{a}^{*}_{\mathbf{k}\alpha}$ qui décrivent les états $\mathbf{k}\alpha$ du champ de rayonnement; 2) l'introduction des nombres d'occupation $N_{\mathbf{k}\alpha}$ et des fonctions d'onde $\psi(N_{\mathbf{k}\alpha}, t)$ et le passage des grandeurs classiques $\mathbf{a}_{\mathbf{k}\alpha}$ et $\mathbf{a}^{*}_{\mathbf{k}\alpha}$ aux opérateurs d'absorption et d'émission des photons, c'est-à-dire aux opérateurs $c_{\mathbf{k}\alpha}$ et $c^{+}_{\mathbf{k}\alpha}$ agissant sur la fonction $\psi(N_{\mathbf{k}\alpha}, t)$. En d'autres termes, il faut d'abord effectuer la décomposition en oscillateurs et ensuite appliquer la méthode de seconde quantification.

Soulignons que le passage d'une description classique à une description quantique peut être réalisé le plus simplement pour le rayonnement en équilibre. Dans ce cas, on considère le problème du rayonnement d'un corps noir, qui conduit à la formule de Planck bien connue. Au cours de ce passage, on établit la forme de la fonc-

tion de distribution par fréquences pour un ensemble de photons en équilibre.

Condition de description classique. Indiquons, avant de clore ce paragraphe, comment on peut obtenir la condition de description classique (1.1.25). Envisageons un rayonnement de pulsation ω. Conformément à (1.3.4) posons que le nombre d'oscillateurs de champ dans le volume unité est égal à $(\omega/c)^3$. L'énergie du champ dans le volume unité est égale, en ordre de grandeur, à E^2. En divisant cette énergie par $(\omega/c)^3$, on obtient l'énergie par oscillateur: $E^2\,(c/\omega)^3$. Ensuite, en divisant par $\hbar\omega$, on trouve le nombre de photons

$$N \approx E^2\,(c/\omega)^3/\hbar\omega.$$

Pour réaliser la condition de description classique il est nécessaire que $N \gg 1$. Ainsi, $E^2\,(c/\omega)^3/\hbar\omega \gg 1$, d'où l'on déduit immédiatement le résultat (1.1.25).

1.4. Cohérence des ondes lumineuses

Fonction de cohérence mutuelle. Plaçons devant une certaine source lumineuse A un écran percé de petits trous B_1 et B_2 (fig. 1.5) et posons-nous le problème de la cohérence mutuelle (de la corrélation mutuelle) des ondes lumineuses provenant de B_1 et B_2 et aboutissant au point C d'un deuxième écran (en un mot le problème de

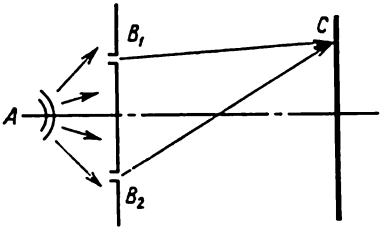


Fig. 1.5

la cohérence mutuelle des vibrations lumineuses aux points B_1 et B_2). Introduisons les notations pour les vibrations lumineuses: $\mathbf{E}_1$ au point B_1, $\mathbf{E}_2$ au point B_2, $\mathbf{E}$ au point C. Admettons, par souci de simplification, que la lumière considérée est une lumière polarisée rectilignement, ce qui permet de ne faire intervenir qu'une seule composante du vecteur intensité. Soient θ_1 et θ_2 les temps que l'onde met pour parcourir respectivement les distances B_1C et B_2C. Alors, le champ au point C à l'instant de temps t peut être représenté sous

la forme

$$E(t) = E_1(t - \theta_1) + E_2(t - \theta_2). \tag{1.4.1}$$

En utilisant ici la notation complexe de l'intensité, écrivons, conformément à (1.2.16), l'expression suivante pour l'intensité I de l'onde lumineuse au point C de la figure:

$$I = \langle [E_1(t - \theta_1) + E_2(t - \theta_2)]\,[E_1(t - \theta_1) + E_2(t - \theta_2)]^* \rangle. \tag{1.4.2}$$

Désignons

$$\begin{aligned} I_1 &= \langle E_1(t-\theta_1)\,E_1^*(t-\theta_1)\rangle = \langle E_1(t)\,E_1^*(t)\rangle, \\ I_2 &= \langle E_2(t-\theta_2)\,E_2^*(t-\theta_2)\rangle = \langle E_2(t)\,E_2^*(t)\rangle. \end{aligned} \tag{1.4.3}$$

Dans ces expressions I_1 est l'intensité de lumière au point C pour le trou B_2 fermé et I_2 cette intensité pour le trou B_1 fermé. Remarquons que le résultat de médiation ne dépend pas du déplacement du point choisi pour le temps zéro. En introduisant la notation $\theta = \theta_2 - \theta_1$ et en déplaçant le point zéro du temps, représentons

$$\begin{aligned} \langle E_1(t-\theta_1)\,E_2^*(t-\theta_2) + E_1^*(t-\theta_1)\,E_2(t-\theta_2)\rangle &= \\ = \langle E_1(t+\theta)\,E_2^*(t) + E_1^*(t+\theta)\,E_2(t)\rangle &= \\ = 2\mathrm{Re}\{\langle E_1(t+\theta)\,E_2^*(t)\rangle\}. \end{aligned} \tag{1.4.4}$$

En portant (1.4.3) et (1.4.4) dans (1.4.2), on obtient

$$I = I_1 + I_2 + 2\mathrm{Re}\{\langle E_1(t+\theta)\,E_2^*(t)\rangle\}. \tag{1.4.5}$$

L'effet de corrélation mutuelle des ondes lumineuses considérées (effet de cohérence) est décrit dans (1.4.5) par le dernier terme. Désignons

$$\gamma_{12}(\theta) = \langle E_1(t+\theta)\,E_2^*(t)\rangle / \sqrt{I_1 I_2}. \tag{1.4.6}$$

La fonction $\gamma_{12}(\theta)$ est appelée fonction de cohérence mutuelle des ondes lumineuses considérées. L'introduction de cette fonction permet de représenter l'intensité de lumière au point C sous la forme

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\,\mathrm{Re}\{\gamma_{12}(\theta)\}. \tag{1.4.7}$$

La valeur de $|\gamma_{12}(\theta)|$ varie de zéro à l'unité. Le cas $|\gamma_{12}(\theta)| = 0$ correspond à l'absence d'interférences. Le cas $|\gamma_{12}(\theta)| = 1$ correspond à une cohérence complète. Les cas intermédiaires, lorsque $0 < |\gamma_{12}(\theta)| < 1$, correspondent à une cohérence partielle. La quantité $|\gamma_{12}(\theta)|$ peut être utilisée comme caractéristique quantitative du degré de cohérence.

Fonction de cohérence mutuelle et contraste des franges d'interférences. Lorsqu'il y a interférence, on observe une image plus ou moins contrastée des franges d'interférences. Choisissons un point quelconque sur le deuxième écran de la figure 1.5 (c'est peut être

en particulier le point C) et examinons, au voisinage de ce point, deux franges d'interférence voisines : l'une brillante et l'autre sombre. Soit I_{max} l'intensité au centre de la frange brillante et I_{min} l'intensité au centre de la frange sombre. On appelle contraste de franges près d'un point choisi le rapport

$$\varkappa = (I_{max} - I_{min})/(I_{max} + I_{min}). \tag{1.4.8}$$

En mesurant en ce point de l'écran la valeur de $\varkappa$, on peut déterminer pour ce point le module de la fonction de cohérence mutuelle $|\gamma_{12}(\theta)|$. En effet, représentons $\mathrm{Re}\,\{\gamma_{12}\} = |\gamma_{12}| \cos\varphi_{12}$ où φ_{12} est l'argument du nombre complexe γ_{12}. Dès lors, l'expression (1.4.7) peut être mise sous la forme

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\,|\gamma_{12}| \cos\varphi_{12}.$$

La valeur de I_{max} est donnée par cette expression pour $\cos\varphi_{12} = 1$ et celle de I_{min} pour $\cos\varphi_{12} = -1$. On en déduit, compte tenu de (1.4.8) :

$$|\gamma_{12}(\theta)| = (\varkappa/2)\left(\sqrt{I_1/I_2} + \sqrt{I_2/I_1}\right). \tag{1.4.9}$$

Cohérence temporelle. La fonction $\gamma_{12}(\theta)$ décrit les propriétés de cohérence des ondes lumineuses dans le cas général. Considérons un cas particulier important. Faisons coïncider l'un avec l'autre les

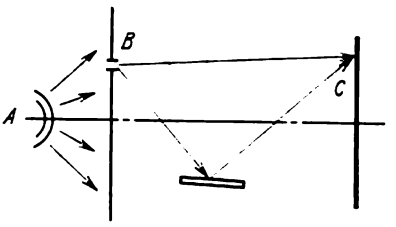


Fig. 1.6

trous B_1 et B_2 représentés sur la figure 1.5, mais ce faisant, assurons l'existence de deux ondes différentes provenant du point B et aboutissant au point C ; on peut y arriver par différents procédés, par exemple comme il est montré sur la figure 1.6. Dans ce cas, au lieu de la fonction $\gamma_{12}(\theta)$ [l'expression (1.4.6)] on aura

$$\gamma_{11}(\theta) = I_1^{-1}\langle E_1(t+\theta)\,E_1^*(t)\rangle. \tag{1.4.10}$$

La fonction $\gamma_{11}(\theta)$ décrit la corrélation entre les vibrations lumineuses considérées en un seul et même point de l'espace (point B) à des instants de temps différents séparés par un intervalle $\theta = \theta_2 - \theta_1$. Ce cas particulier correspond à ce qu'on appelle cohérence temporelle.

Pour l'étude de la cohérence temporelle il est commode d'utiliser une source lumineuse ponctuelle et la notion de trains d'ondes. Nous supposerons que l'atome émetteur produit une onde à une certaine pulsation ω_0 pendant un temps fini τ. Il en résulte une sorte « d'ondes coupées », un « morceau d'onde » qu'on appelle train d'ondes. On ne devra pas oublier que le train d'ondes n'est qu'un modèle commode qui fonctionne assez bien lors de l'étude des propriétés de cohérence d'une émission; au § 1.8 nous reviendrons au modèle du train d'ondes.

Supposons qu'en un certain point A (sur la fig. 1.7) se trouve un atome émetteur qui émet, à des intervalles de temps quelconques,

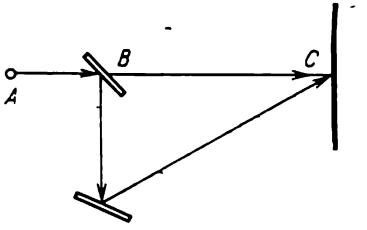


Fig. 1.7

des trains d'ondes de durée τ. Soit un miroir semi-réfléchissant placé au point B et divisant le train d'ondes incident en deux parties; après avoir parcouru des chemins optiques différents (la différence de marche entre ces parties sera désignée par L) elles se rencontrent en un point C. Si $L/c \ll \tau$, ce sont les parties d'un même train d'ondes qui se rencontreront au point C et, dans ce cas, une corrélation mutuelle des ondes qui se rencontrent se manifeste, et on dit qu'il y a cohérence temporelle. Pour $L/c > \tau$ ce sont les parties de trains d'ondes différents qui se rencontreront au point C. Entre des trains d'ondes différents il n'y a pas de corrélation et, de ce fait, les ondes ne peuvent pas interférer. Lorsque $L/c \lesssim \tau$, on peut parler d'une cohérence temporelle partielle.

Le paramètre τ (la longueur du train d'ondes) caractérise le degré de cohérence temporelle. On l'appelle temps (ou durée) de cohérence. La longueur τc des trains d'ondes est appelée longueur de cohérence. Plus le temps τ est grand, plus grand est l'intervalle de temps pendant lequel on observe la corrélation des vibrations lumineuses et donc plus élevé est le degré de cohérence temporelle. Dans le cas limite d'une cohérence complète $\tau \to \infty$. Un tel train d'ondes de longueur infinie correspond évidemment à une onde lumineuse monochromatique plane.

Pour pouvoir observer la cohérence temporelle on peut avoir recours à un interféromètre de Michelson dont la constitution est représentée schématiquement sur la figure 1.8. On distingue sur cette figure : *1* : un miroir semi-réfléchis-

sant, *2* et *3*: des miroirs à réflexion totale, *4*: un écran. Sur l'écran se rencontrent les parties du train d'ondes obtenues à la suite de la division du train d'ondes initial par le miroir *1*. Si les miroirs *2* et *3* sont placés aux mêmes distances du centre du miroir *1*, la différence de marche entre les parties du train d'ondes mentionnées plus haut est égale à zéro ($L = 0$). En éloignant le miroir *2*, par exemple, on peut faire varier la valeur de L. Tant que l'inégalité $L/c < \tau$ est réalisée, on observera sur l'écran une image de franges d'interférences. Lorsque $L/c > \tau$, les franges d'interférences sont inexistantes.

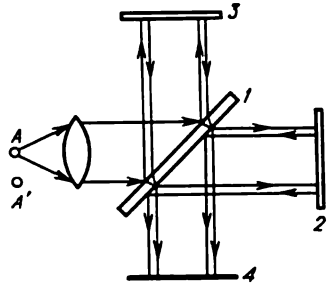


Fig. 1.8

Cohérence spatiale. Un autre cas particulier très important correspond à une cohérence dite spatiale (fig. 1.9). Dans ce cas $B_1C = B_2C$ et, par conséquent, $\theta_1 = \theta_2$ ($\theta = 0$). Au lieu de (1.4.6) on a

$$\gamma_{12}(0) = \langle E_1(t)\, E_2^*(t)\rangle / \sqrt{I_1 I_2}\,. \quad (1.4.11)$$

La fonction $\gamma_{12}(0)$ décrit la corrélation entre les vibrations lumineuses considérées en deux points différents de l'espace (aux points B_1 et B_2) à un seul et même instant de temps.

La notion de cohérence spatiale est également étendue à la source lumineuse. Supposons que la source lumineuse est une source étendue.

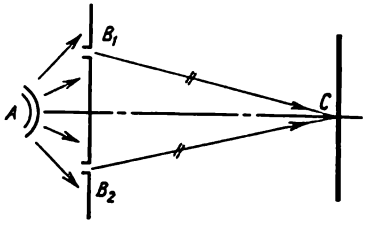


Fig. 1.9

Considérons, en qualité de première approximation, deux sources ponctuelles A et A' de la figure 1.8 séparées l'une de l'autre par une distance suffisamment petite. Chacune de ces sources donne des franges d'interférences sur l'écran. Si ces sources agissent simultanément, l'image résultante des franges sera « brouillée » et ceci évidemment d'autant moins que la distance AA' est plus faible. On est en présence d'une corrélation entre les ondes émises par des sources ponctuelles différentes (ou par des points différents d'une source étendue). Puisque la distance à l'écran est grande devant la distance AA', cette corrélation correspond à une cohérence spatiale. Plus les dimensions d'une source étendue sont petites, plus cette source est spatialement cohérente.

Cohérence temporelle et degré de monochromaticité d'un rayonnement. Décrivons un train d'ondes par l'expression suivante:

$$E(t) = \begin{cases} f_0 \exp(-t/\tau) \exp(-i\omega_0 t), & t \geqslant 0, \\ 0, \quad t < 0, \end{cases} \tag{1.4.12}$$

où τ est une constante caractérisant la durée du train d'ondes. Etant limité dans le temps, le train d'ondes n'est pas une onde monochromatique. Il peut être représenté par une superposition d'ondes monochromatiques de pulsation différente:

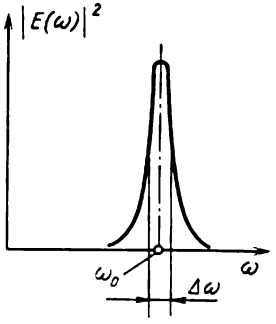


Fig. 1.10

$$E(t) = \int E(\omega) \exp(-i\omega t)\, d\omega. \tag{1.4.13}$$

La quantité $|E(\omega)|^2 d\omega$ montre dans quelle mesure sont représentées dans cette superposition les ondes monochromatiques dont les pulsations se situent dans l'intervalle de ω à $\omega + d\omega$. La fonction $E(\omega)$ est appelée spectre de fréquences du train d'ondes $E(t)$. En utilisant les relations (1.2.18) et (1.4.12), on obtient

$$E(\omega) = \frac{f_0}{2\pi} \int_0^\infty \exp(-t/\tau) \exp[i(\omega - \omega_0)t]\, dt = \frac{f_0/2\pi}{1/\tau - i(\omega - \omega_0)} \tag{1.4.14}$$

et par conséquent

$$|E(\omega)|^2 = \frac{f_0^2/4\pi^2}{(1/\tau)^2 + (\omega - \omega_0)^2}. \tag{1.4.15}$$

L'allure de la fonction $|E(\omega)|^2$ est représentée par la figure 1.10. Soit $\Delta\omega$ la largeur de la fonction $|E(\omega)|^2$ à la moitié de sa hauteur. Il n'est pas difficile de se convaincre que

$$\Delta\omega = 2/\tau. \tag{1.4.16}$$

Le paramètre $\Delta\omega$ caractérise le degré de flou du spectre de fréquences. Les ondes monochromatiques dont les pulsations vérifient les inégalités $\omega_0 - \Delta\omega/2 < \omega < \omega_0 + \Delta\omega/2$ sont effectivement représentées dans la superposition constituant le train d'ondes donné. Le rapport $\Delta\omega/\omega_0$ est appelé le degré de monochromaticité du rayonnement. De (1.4.16) il découle que le degré de monochromaticité d'un rayonnement est inversement proportionnel à la durée du train d'ondes ou, autrement dit, inversement proportionnel au temps de cohérence.

En utilisant (1.4.16), représentons le temps de cohérence sous la forme

$$\tau = 2/\Delta\omega = \lambda_0^2/\pi c \Delta\lambda, \qquad (1.4.17)$$

où $\Delta\lambda$ est l'intervalle de longueurs d'ondes correspondant à l'intervalle de pulsations $\Delta\omega$ (remarquons que $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$, $\Delta\lambda = \Delta\omega\lambda_0^2/2\pi c$).

Cohérence spatiale et degré de directivité du rayonnement. Une source ponctuelle émet toujours des rayonnements spatialement

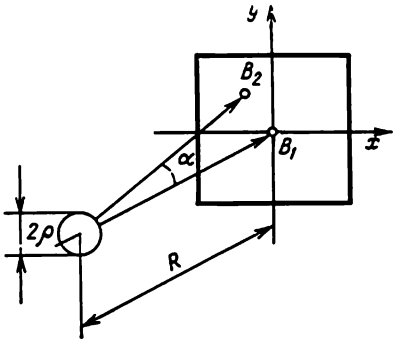


Fig. 1.11

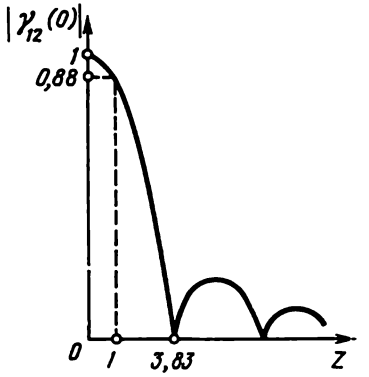


Fig. 1.12

cohérents. Dans le cas des sources étendues, le degré de cohérence spatiale dépend des dimensions de la source et de la distance entre la source et le point d'observation.

Soit une source lumineuse constituée par un cercle de rayon ρ. A la distance R de la source est placé un écran ($R \gg \rho$) ; x et y sont les coordonnées des points de l'écran (fig. 1.11). Le module de la fonction de cohérence spatiale des vibrations lumineuses aux points B_1 et B_2 de l'écran est défini par l'expression

$$|\gamma_{12}(0)| = 2J_1(Z)/Z, \qquad (1.4.18)$$

où $J_1(Z)$ est une fonction de Bessel de premier ordre, $Z = \frac{2\pi\rho\sqrt{x^2+y^2}}{\lambda R}$.

La variation de $|\gamma_{12}(0)|$ en fonction de Z est représentée sur la figure 1.12. Comme il est visible sur cette figure, un degré élevé de cohérence spatiale est obtenu pour des valeurs suffisamment petites de Z. Puisque $\sqrt{x^2+y^2}/R = \operatorname{tg}\alpha$ (fig. 1.11) et, par conséquent, $Z = 2\pi\rho \operatorname{tg}\alpha/\lambda$, on peut conclure que le degré élevé de cohérence spatiale s'observe pour des angles α suffisamment petits ou, en d'autres termes, pour une faible divergence du rayonnement.

Le degré de cohérence spatiale d'un faisceau est d'autant plus élevé que sa directivité est plus aiguë. On peut en tirer en particulier la conclusion suivante: la cohérence spatiale d'un champ en deux points quelconques est d'autant plus élevée que ces points sont plus éloignés de la source lumineuse.

Comme l'indique la figure 1.12 on a $|\gamma_{12}(0)| = 1$ pour $Z = 0$, c'est-à-dire pour $\alpha = 0$. On convient de considérer un rayonnement comme spatialement cohérent, si $|\gamma_{12}(0)| \geqslant 0{,}88$; la valeur de 0,88 correspond à $Z = 1$. De l'égalité $2\pi(\rho/\lambda)\alpha = 1$ on déduit qu'à la valeur de $|\gamma_{12}(0)| = 0{,}88$ correspond $\alpha = 0{,}16\lambda/\rho$. Ainsi, pour un faisceau de lumière spatialement cohérente, l'angle α doit satisfaire à la condition suivante:

$$0 \leqslant \alpha \leqslant 0{,}16\,\lambda/\rho. \tag{1.4.19}$$

Comme il résulte de (1.4.19), plus les dimensions de la source sont grandes (plus ρ est grand), plus l'angle α doit être petit pour que le rayonnement dans les limites de cet angle puisse être considéré comme spatialement cohérent.

Caractéristiques d'une onde lumineuse et son degré de cohérence. Une onde lumineuse qui possède la propriété de la plus haute cohérence (de la cohérence complète) se caractérise par un front plan ($\alpha = 0$), la monochromaticité ($\Delta\omega = 0$) et une polarisation déterminée. Une telle onde est décrite soit par l'expression (1.2.12) soit par (1.2.15). De telles ondes ne sont qu'une idéalisation.

Les ondes lumineuses réelles sont représentées par différentes superpositions d'ondes « idéales » (1.2.12). Ainsi qu'on l'a dit plus haut, en pratique, dans le cas d'une superposition on observe toujours un certain « désaccord » dans les caractéristiques des ondes constituant la superposition donnée. C'est la raison pour laquelle les propriétés de cohérence d'une superposition d'ondes s'avèrent moins élevées; les ondes lumineuses réelles sont toujours des ondes partiellement cohérentes et se caractérisent donc par un degré plus ou moins élevé de cohérence spatiale et de cohérence temporelle. Si l'on range les différentes sources lumineuses dans l'ordre d'accroissement du degré de cohérence de leur rayonnement, on obtient la suite approximative suivante: les lampes à incandescence, les lampes à lumière du jour, les lasers à semi-conducteurs, les lasers à solide (à cristaux et à verre), les lasers à liquide et les lasers à gaz.

Le degré de cohérence de l'onde lumineuse doit être considéré comme l'une de ses caractéristiques les plus importantes. Plusieurs autres caractéristiques de l'onde sont liées à sa cohérence:

a) la directivité est liée au degré de cohérence spatiale;

b) la densité de flux lumineux dans une section de l'onde ou dans une autre est liée à sa directivité; il en résulte qu'une concentration d'énergie lumineuse suffisante pour diverses applications pratiques

ne peut être obtenue que pour des ondes possédant une cohérence spatiale très marquée;

c) le degré de monochromaticité est lié au degré de cohérence temporelle;

d) le degré de polarisation d'une onde est lié au degré de sa monochromaticité. Chaque onde monochromatique est polarisée; l'extrémité de son vecteur intensité décrit une ellipse de période $2\pi/\omega$. De ce fait, plus la dispersion de pulsations $\Delta\omega$ dans la superposition d'ondes monochromatiques est petite, plus l'« étalement » de la période de l'ellipse de polarisation sera faible et donc plus les caractéristiques de polarisation de l'onde lumineuse seront élevées. On voit donc que le degré de polarisation de l'onde est lié au degré de sa cohérence temporelle.

1.5. Holographie optique

Principes de l'holographie optique. Décrivons le champ de l'onde lumineuse dans un certain plan (xy) à l'aide d'une fonction complexe scalaire

$$E(x, y, t) = E_0(x, y, t) \exp[i\Psi(x, y, t)]. \tag{1.5.1}$$

L'information transportée par cette onde lumineuse à travers le plan (xy) est contenue dans l'amplitude $E_0(x, y, t)$ d'une part et dans la phase $\Psi(x, y, t)$ d'autre part. Remarquons que la forme du front d'onde est déterminée par la phase $\Psi(x, y, t)$. Dans le cas particulier d'une onde plane qui se propage le long de l'axe des z, la fonction Ψ est indépendante des coordonnées x et y.

Pour obtenir l'image lumineuse d'un objet on place dans le plan (xy) un photodétecteur (une couche photosensible, une plaque photographique) et on l'éclaire avec l'onde lumineuse qui s'est réfléchie sur l'objet ou a traversé ce dernier. L'onde lumineuse tombant sur la plaque photographique porte aussi bien l'information contenue dans son amplitude que celle contenue dans sa phase. La plaque photographique fixe l'intensité de l'onde lumineuse

$$I = \langle EE^* \rangle = \langle E_0^2(x, y, t) \rangle \equiv E_0^2(x, y) \tag{1.5.2}$$

(si sa valeur ne dépend que des coordonnées spatiales, on suppose que le temps de pose a déjà été ramené à sa moyenne). C'est ainsi que se trouve enregistrée l'information contenue dans l'amplitude; quant à l'information contenue dans la phase, elle est dans ce cas perdue.

Une question se pose: peut-on aussi enregistrer sur une plaque photographique l'information contenue dans la phase de l'onde lumineuse incidente? L'optique moderne répond à cette question par l'affirmative: si l'onde lumineuse possède une cohérence suffisamment élevée, on peut enregistrer sur une plaque photographique

aussi bien l'amplitude que la phase d'une onde lumineuse, en appliquant à cet effet une technique holographique proposée pour la première fois par D. Gabor (le mot « holographie » signifie enregistrement complet).

La méthode holographique repose sur le principe d'interférences. L'interférence entre l'onde à étudier (l'onde provenant de l'objet qu'on appelle « onde objet ») et une certaine onde auxiliaire (appelée « onde de référence ») donne une onde résultante dont l'amplitude

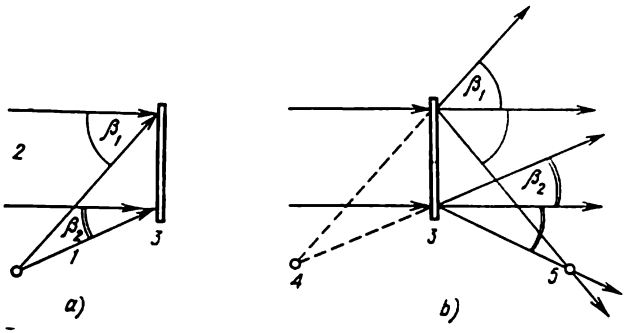


Fig. 1.13

contient aussi bien l'information sur l'amplitude de l'onde objet que celle sur sa phase. La cohérence des ondes lumineuses est nécessaire pour obtenir des franges d'interférences dans le plan de la plaque photographique. L'holographie est une méthode d'optique cohérente fondée sur l'utilisation du rayonnement laser.

Considérons un exemple (fig. 1.13, *a*): l'onde objet *1* est une onde sphérique issue d'un objet ponctuel (la figure montre deux rayons qui frappent la plaque à des angles d'incidence β_1 et β_2), l'onde de référence *2* est une onde plane tombant suivant la normale à la surface de la plaque photographique *3*. Dans le cas général, l'onde de référence peut tomber obliquement et ne pas être plane. Sur la plaque photographique, ces deux ondes interfèrent et donnent une série de franges d'interférences fines; ces franges sont fixées; la plaque photographique se transforme ensuite en un hologramme de l'objet ponctuel considéré. Signalons que la distance séparant deux franges sombres consécutives sur l'hologramme est égale à $\lambda/\sin\beta$ où β est l'angle d'incidence de l'onde sur la région considérée de l'hologramme et λ la longueur d'onde de l'onde objet et de l'onde de référence (étant donné que les franges d'interférences sont très rapprochées, il est nécessaire d'utiliser des émulsions photographiques ayant une résolution élevée de l'ordre de 1000 traits par millimètre et plus).

L'information sur l'objet est conservée sous la forme d'une série de franges d'interférences enregistrées sur l'hologramme. Pour « lire » (restituer) cette information, il est nécessaire d'éclairer de nouveau l'hologramme par l'onde de référence (fig. 1.13, *b*). Cette illumination par l'onde de référence aura pour effet de provoquer l'apparition de deux ondes diffractées (l'hologramme joue le rôle d'une sorte de réseau de diffraction) et l'angle de diffraction en chaque point de l'hologramme sera égal à l'angle β auquel le rayon

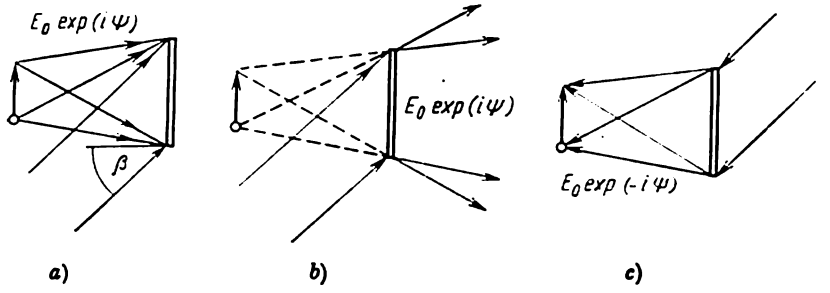


Fig. 1.14

objet tombait en ce point lors de l'enregistrement de l'hologramme. L'examen de la figure 1.13, *b* montre que l'une des ondes diffractées forme l'image virtuelle *4* de l'objet et l'autre donne l'image réelle *5*. Soulignons que l'onde diffractée qui produit l'image virtuelle n'est rien d'autre que l'onde objet initiale reconstruite à partir de l'hologramme.

L'exemple que nous venons de considérer montre que la méthode holographique se réalise en deux temps: l'enregistrement de l'hologramme (fig. 1.13, *a*) et la restitution ou l'observation de l'hologramme (fig. 1.13, *b*).

Dans la méthode de la photographie ordinaire, l'information est transmise par la chaîne: *objet* → *onde objet lumineuse* → *plaque photographique* → *onde lumineuse de la plaque photographique* → *œil*; l'information que porte l'onde lumineuse de la plaque photographique est considérablement moins grande que celle contenue dans l'onde lumineuse provenant de l'objet. Dans la méthode holographique, l'information est transmise par une chaîne un peu différente: *objet* → *onde objet lumineuse* → *plaque photographique* (*hologramme*) → *onde objet lumineuse* → *œil*. Dans cette méthode, c'est en fait l'onde lumineuse provenant de l'objet lui-même qui arrive dans l'œil de l'observateur, ce qui signifie que l'hologramme permet d'enregistrer toutes les informations contenues dans l'onde objet.

Considérons l'interférence, utilisée lors de l'enregistrement (fig. 1.14, *a*), qui se produit dans le plan (xy) de l'hologramme entre une onde objet $E_0(x, y) \exp[i\Psi(x, y)]$ et une onde de référence

exp (iky sin β); cette dernière est supposée plane, illuminant l'hologramme à un angle d'incidence β et son amplitude est prise égale à l'unité. L'intensité enregistrée sur la plaque photographique a pour expression

$$I(x, y) = |E_0 \exp(i\Psi) + \exp(iky \sin\beta)|^2 = \\ = 1 + E_0^2 + E_0 \exp(i\Psi - iky \sin\beta) + \\ + E_0 \exp(-i\Psi + iky \sin\beta). \quad (1.5.3)$$

Supposons que lors de la restitution, l'hologramme est éclairé par une onde exp (iky sin β) (fig. 1.14, *b*). Le champ produit par cette onde immédiatement derrière l'hologramme sera décrit par la fonction

$$E'(x, y) = I(x, y) \exp(iky \sin\beta).$$

En y portant (1.5.3), on trouve

$$E' = (1 + E_0^2) \exp(iky \sin\beta) + \\ + E_0 \exp(i\Psi) + E_0 \exp(-i\Psi + 2iky \sin\beta). \quad (1.5.4)$$

Le deuxième terme figurant dans le second membre de (1.5.4) exprime l'onde objet reconstruite qui donne l'image virtuelle, alors que le troisième terme représente l'onde qui donne une image réelle altérée. L'altération de l'image réside en sa pseudoscopie; tout se passe comme si l'image était tournée à l'envers: les points de l'objet plus distants de l'observateur lui semblent être plus rapprochés. Pour obtenir une image réelle non altérée, il faut utiliser pour la restitution de l'hologramme une onde exp (—iky sin β), c'est-à-dire une onde dirigée en sens inverse de l'onde de référence initiale (fig. 1.14, *c*); dans ce dernier cas le champ lumineux derrière l'hologramme aura pour expression

$$E' = (1 + E_0^2) \exp(-iky \sin\beta) + E_0 \exp(i\Psi - \\ - 2iky \sin\beta) + E_0 \exp(-i\Psi). \quad (1.5.5)$$

C'est ainsi que la restitution d'un hologramme peut se faire suivant l'un de ces deux schémas: avec le schéma de la figure 1.14, *b* on obtient une image virtuelle non altérée et avec le schéma de la figure 1.14, *c* une image réelle non altérée de l'objet.

Avantages de l'holographie. Indiquons les principaux avantages que présentent les techniques holographiques:

a) l'enregistrement de l'information contenue aussi bien dans l'amplitude que dans la phase de l'onde objet; l'hologramme fixe et permet ensuite de restituer le front d'onde initial d'où une sensation parfaite du relief et du « réel » des images obtenues lors de l'observation des hologrammes;

b) l'information est enregistrée d'une façon intégrale : chaque point de la surface visible de l'objet est enregistré sur toute la surface de l'hologramme ; de ce fait, la détérioration d'une partie quelconque de l'hologramme n'entraîne pas de perte d'information dans de nombreux cas ; en outre, l'hologramme permet de restituer des éclats éblouissants ;

c) puisqu'il est important qu'à la restitution d'un hologramme on utilise une onde lumineuse ayant le même front (ou un front inversé) dans le plan de l'hologramme qu'à l'enregistrement, il devient possible, en faisant varier l'orientation de l'hologramme dans l'espace, d'enregistrer à chaque fois sur un seul et même hologramme une information nouvelle ; en utilisant divers « masques » pour modifier les fronts de l'onde objet et de l'onde de référence, on peut utiliser de façon efficace les méthodes holographiques pour le codage et le décodage de l'information, pour la reconnaissance des images, etc. ;

d) à la différence de la photographie ordinaire, l'enregistrement et la restitution des hologrammes se font sans l'intermédiaire de lentilles.

Quelques possibilités uniques offertes par l'holographie. L'holographie offre la possibilité unique d'une « commande » de temps (il est vrai, au point de vue des images optiques seulement). Soit un certain ensemble d'objets en mouvement qui est enregistré à l'instant t_0 sur un hologramme. La restitution ultérieure de cet hologramme donnera une onde lumineuse reconstruite qui sera équivalente à l'onde réfléchie sur l'ensemble d'objets à l'instant t_0 et cette onde pourra être observée aussi longtemps que l'on veut. Tout se passe comme si le temps s'arrêtait, l'expérimentateur a la possibilité d'observer pendant un temps infiniment long un ensemble réel d'objets « congelé » dans la position correspondant à l'instant t_0. On peut examiner cet ensemble d'objets dans toute la profondeur de la scène, on peut changer le point d'observation, accorder les appareils d'optique sur des objets rapprochés ou éloignés et regarder les objets de différents côtés. Si, parmi tous les organes de sens, Faust n'avait que ses yeux, il pourrait affirmer que son désir « d'arrêter l'instant » s'est enfin réalisé.

On peut aller encore plus loin : enregistrer un objet quelconque variable dans le temps sur un seul et même hologramme d'abord à l'instant t_1 et ensuite à l'instant t_2. La restitution d'un tel hologramme permettra de reconstruire deux ondes lumineuses à la fois : le « passé » et le « présent » de l'objet seront mis en coïncidence et seront observés simultanément (l'observateur verra l'objet « passé » et l'objet « présent » comme s'ils étaient incorporés l'un dans l'autre). La tentative d'enregistrer sur une même photographie deux images d'un objet n'a rien de commun avec la situation obtenue

en holographie, car dans ce dernier cas on amène en coïncidence non pas deux images mais deux ondes lumineuses parfaitement réelles. Si la variation subie par l'objet pendant l'intervalle de temps $t_2 - t_1$ est suffisamment petite, ces ondes lumineuses interféreront et on aura un système de franges d'interférences recouvrant l'image de l'objet restituée à partir de l'hologramme. Ce système de franges permettra évidemment de juger de la nature et du degré des déformations subies par l'objet.

L'holographie offre une possibilité unique de « couper en morceaux » une image optique et de la rassembler (comme si une bande cinématographique sur laquelle on a tourné un vase à fleurs en train de se briser était projetée en sens inverse). Pour « briser » une image optique, on peut utiliser un verre dépoli, en le plaçant entre l'hologramme et l'objet. Pour reconstruire l'image de l'objet il est nécessaire, tout en gardant le verre dépoli dans sa position, d'éclairer l'hologramme par le faisceau de référence de sens inverse; dans ce cas, on obtient une image réelle de l'objet à l'endroit où l'objet se trouvait à l'enregistrement.

En utilisant des calculatrices électroniques, on peut synthétiser un hologramme artificiel correspondant à un objet qui peut même ne pas exister en réalité. Cela signifie que l'holographie offre la possibilité unique de « voir » un objet avant qu'il soit fabriqué, de « voir » des objets qui en fait n'existent pas.

Etapes du développement des méthodes permettant d'obtenir des images optiques. Si, pour obtenir une image optique, on avait proposé à un expérimentateur, dans un passé assez récent, de placer simplement l'objet devant un photodétecteur, il serait resté bouche bée. En effet, il est évident que les rayons provenant de chaque point de l'objet tombent sur toute la surface du photodétecteur (fig. 1.15, *a*) de sorte que les rayons issus des différents points de l'objet « s'embrouillent» mutuellement et le photodétecteur n'enregistre finalement qu'un fond lumineux plus ou moins uniforme. Pour obtenir une image optique de l'objet il est nécessaire de « débrouiller » les rayons lumineux par un procédé quelconque ou, autrement dit, de « mettre de l'ordre » dans leur marche.

Le premier pas en vue d'ordonner la marche des rayons lumineux allant des différents points de l'objet jusqu'au photodétecteur a été fait en son temps lors de l'introduction d'un écran complémentaire percé d'un petit trou; il s'agit de la chambre obscure (fig. 1.15, *b*). La majeure partie des rayons lumineux diffusés par le point donné de l'objet est retenue par l'écran complémentaire; seul un faisceau étroit de lumière passe par le trou et forme l'image de ce point. Malheureusement, la coupure des rayons lumineux « inutiles » entraîne une grande perte d'énergie lumineuse, ce qui réduit l'éclairement de l'image. C'est pour cette raison que la chambre obscure n'a pas reçu de larges applications.

Le pas suivant consistait à employer une lentille (un système de lentilles) en vue de collecter les rayons lumineux provenant d'un point donné de l'objet et de les concentrer en un endroit correspondant sur la surface du photodétecteur (fig. 1.15, *c*). Point n'est besoin de démontrer que ce pas s'est avéré bien fécond.

Ensuite, on a fait un pas qui rappelle au premier abord le retour à la situation représentée sur la figure 1.15, *a*. L'objet est « laissé » de nouveau en tête-à-tête avec le photodétecteur, mais on utilise maintenant une lumière cohérente

et, de plus, on introduit une onde auxiliaire (fig. 1.15, *d*). Dans ce cas qui correspond, comme on le devine sans peine, à l'holographie, les rayons lumineux provenant de l'objet restent « embrouillés » et l'observateur ne fait aucune tentative de les « débrouiller » et de les « ordonner » à l'aide d'un dispositif quelconque (diaphragmes, lentilles, etc.). Il n'est pas étonnant que quand on regarde un hologramme on a l'impression de voir un négatif éclairé. Le « débrouillement »

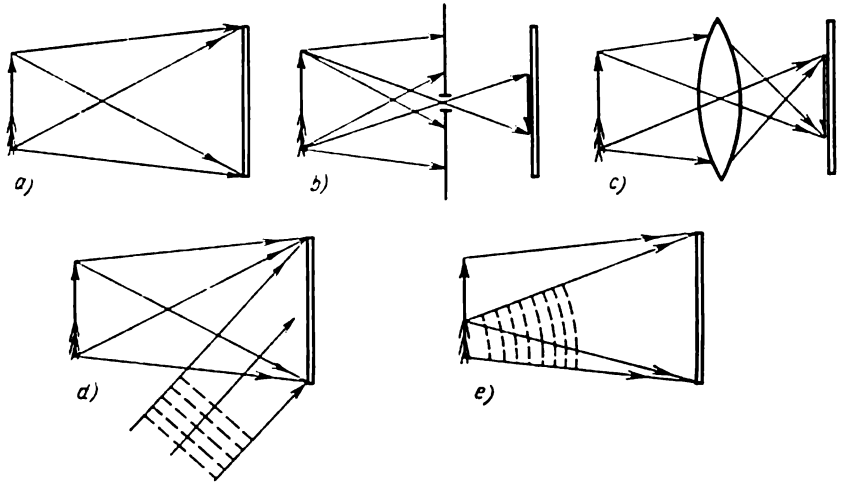


Fig. 1.15

des rayons lumineux se fait, dans un certain sens, d'une façon automatique: il est réalisé par l'onde lumineuse qui est utilisée à la restitution de l'hologramme.

Enfin, on peut même se dispenser de l'onde auxiliaire (fig. 1.15, *e*). Il est vrai que dans ce dernier cas pour restituer l'image de l'objet il est nécessaire de placer devant l'hologramme un détail quelconque de l'objet, par exemple l'empennage de la flèche (sur toutes les figures, l'objet est représenté par une flèche). En effet, les rayons lumineux diffusés par l'empennage sur le photodétecteur peuvent être considérés comme onde de référence et les rayons lumineux provenant du reste de la flèche comme onde objet. L'hologramme est capable de reconstruire l'image de l'objet à condition qu'on lui expose une partie quelconque de cet objet (signalons que cette circonstance a été mise à profit pour réaliser une mémoire associative holographique).

Holographie à trois dimensions. Dans tout ce qui précède nous avons supposé que le photodétecteur utilisé pour l'enregistrement de l'hologramme était représenté par un milieu à deux dimensions. Il en est ainsi tant que l'épaisseur de la couche sensible à la lumière (de l'émulsion photographique) est du même ordre de grandeur que la distance séparant deux franges d'interférences consécutives. Si l'épaisseur de cette couche est beaucoup plus grande, on constate des propriétés spécifiques du photodétecteur en tant que milieu à trois dimensions. On distingue donc l'holographie ordinaire ou à deux dimensions (les hologrammes plats) et l'holographie à trois

dimensions (les hologrammes en relief ou à trois dimensions). La méthode de l'holographie à trois dimensions a été proposée par le savant soviétique J. Dénisuk.

Si, dans la région d'intersection du faisceau objet et du faisceau de référence, on introduit une surface sensible à la lumière, elle enregistrera un système de franges d'interférences, alors que l'introduction dans cette région d'un volume sensible à la lumière permettra d'enregistrer un système de surfaces d'interférences. Dans le premier cas on aura un hologramme ordinaire à deux dimensions et dans le second cas un hologramme à trois dimensions. Le système de surfaces d'interférences d'un hologramme à trois dimensions peut réfléchir les faisceaux de lumière, ce qu'on observe à la restitution de l'hologramme. Les faisceaux réfléchis sur ces surfaces ne pourront s'amplifier l'un l'autre que s'ils sont en phase. Cela signifie qu'un hologramme à trois dimensions possède la propriété de sélectivité à l'égard de la longueur d'onde du faisceau utilisé à la restitution : la condition de coïncidence des phases ne sera évidemment réalisée que pour la longueur d'onde qui a été utilisée à l'enregistrement de l'hologramme. C'est ainsi qu'il devient possible, à la restitution, d'éclairer un hologramme tridimensionnel en lumière blanche (provenant du soleil ou d'une lampe à incandescence ordinaire) : de tout le spectre continu de longueurs d'onde l'hologramme « sélectionnera » lui-même une longueur d'onde qui pourra restituer l'image enregistrée. Si l'enregistrement a été réalisé avec plusieurs longueurs d'ondes bien déterminées, la restitution en lumière blanche donnera une image qui sera vue avec des couleurs correspondant à ces longueurs d'ondes ; cela permet d'obtenir des images en couleurs.

1.6. Propriétés des ensembles de photons

Quelques remarques générales. Nous allons considérer un gaz parfait de certaines microparticules. Soient g le nombre d'états quantiques de la microparticule sélectionnés d'une façon quelconque et $\langle N' \rangle$ le nombre moyen de microparticules dans un seul de ces états. Alors, le nombre moyen de microparticules dans les états considérés sera égal à $\langle N \rangle = g \langle N' \rangle$. Les nombres N de microparticules qui sont observés expérimentalement fluctuent autour de la valeur moyenne $\langle N \rangle$. La nature et le degré de ces fluctuations constituent les caractéristiques de l'ensemble de microparticules considéré. Pour décrire les fluctuations on utilise avant tout la quantité

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \langle (\langle N \rangle - N)^2 \rangle \tag{1.6.1}$$

appelée écart quadratique moyen ou dispersion (variance). Pour un gaz parfait en équilibre on a

$$\langle \Delta N^2 \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \langle N \rangle, \tag{1.6.2}$$

où T et μ sont des paramètres thermodynamiques : respectivement la température et le potentiel chimique.

A l'état d'équilibre thermodynamique, la grandeur $\langle N \rangle$ a un caractère universel. Dans ces conditions, trois cas sont possibles :

1) le cas d'un ensemble non dégénéré, c'est-à-dire d'un ensemble décrit par la distribution classique de Maxwell-Boltzmann :

$$\langle N \rangle = g \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{kT}\right) \tag{1.6.3}$$

(où ε est l'énergie de la microparticule à l'état considéré) ;

2) le cas d'un ensemble dégénéré de bosons, c'est-à-dire d'un ensemble décrit par la distribution de Bose-Einstein :

$$\langle N \rangle = \frac{g}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] - 1} ; \tag{1.6.4}$$

3) le cas d'un ensemble dégénéré de fermions, c'est-à-dire d'un ensemble décrit par la distribution de Fermi-Dirac :

$$\langle N \rangle = \frac{g}{\exp[(\varepsilon - \mu)/kT] + 1} . \tag{1.6.5}$$

Si la condition $\exp(-\mu/kT) \gg 1$ (appelée condition de non-dégénérescence de l'ensemble) est réalisée, les expressions (1.6.4) et (1.6.5) se ramènent à l'expression classique (1.6.3) ; pour un ensemble non dégénéré, la division des microparticules en bosons et fermions perd son importance. Il y a lieu de rappeler ici qu'un ensemble statistique est non dégénéré si le nombre de microparticules est très petit par rapport au nombre des états dans lesquels peut se trouver une microparticule. Dans ce cas, les microparticules « ne se rencontrent » pratiquement pas de sorte que la question relative à la nature de la population d'un seul et même état, question importante pour l'appartenance de la particule aux bosons ou aux fermions, ne se pose même pas.

En utilisant (1.6.2) et les expressions données plus haut pour $\langle N \rangle$, on obtient les expressions suivantes de la dispersion :

1) dans le cas d'un ensemble non dégénéré :

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \langle N \rangle ; \tag{1.6.6}$$

2) dans le cas d'un ensemble dégénéré de bosons :

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \langle N \rangle + \langle N \rangle^2/g ; \tag{1.6.7}$$

3) dans le cas d'un ensemble dégénéré de fermions :

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \langle N \rangle - \langle N \rangle^2/g . \tag{1.6.8}$$

Comparons les résultats obtenus pour la dispersion d'un ensembl non dégénéré et celle d'un ensemble dégénéré de bosons. Ils diffèrene l'un de l'autre par le terme $\langle N \rangle^2/g$ qui, pour $\langle N \rangle \gg 1$, devient

manifestement déterminant. Ce terme s'explique par la particularité du comportement des bosons dont nous avons parlé plus haut: par leur « tendance » à l'« agglutination » mutuelle. L'effet « d'agglutination des bosons » entraîne pour $\langle N \rangle \gg 1$

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \langle N \rangle^2 / g. \tag{1.6.7a}$$

Gaz photonique. Passons à l'étude d'un ensemble de bosons constitué par des photons. Un tel ensemble se caractérise par une série de propriétés spécifiques dont les principales sont les suivantes:

a) les photons n'interagissent pas directement l'un avec l'autre; de ce fait, l'équilibre dans un gaz photonique ne s'établit que grâce à la présence d'autres particules, ou d'autres corps (par exemple, grâce à la présence des parois de la cavité dans le problème du rayonnement du corps noir);

b) à la différence de plusieurs autres particules, les photons ne satisfont pas à la condition de conservation du nombre de particules (les photons peuvent naître et disparaître dans les différents états sans troubler l'équilibre du gaz); cette circonstance a pour conséquence la nullité du potentiel chimique d'un ensemble de photons:

$$\mu = 0; \tag{1.6.9}$$

c) de (1.6.9) il résulte que pour les ensembles de photons la condition de non-dégénérescence n'est pas satisfaite; un gaz photonique est toujours un gaz dégénéré.

En posant $\varepsilon_\gamma = \hbar\omega$ et compte tenu de (1.6.9), on déduit de (1.6.4), pour un gaz de photons en équilibre, le résultat suivant:

$$\langle N \rangle = \frac{g}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \tag{1.6.10}$$

Ce résultat est en accord avec (1.3.26). La grandeur g pour le gaz photonique s'écrit, en vertu de (1.3.4), sous la forme

$$g = V\omega^2 \Delta\omega / \pi^2 c^3. \tag{1.6.11}$$

Quand on utilise la relation (1.6.11), cela signifie que par $\langle N \rangle$ on entend le nombre de photons dans un volume V à polarisation arbitraire, à sens de mouvement arbitraire et à pulsation comprise dans l'intervalle de ω à $\omega + \Delta\omega$.

Lorsqu'on passe aux faisceaux de lumière, il devient nécessaire de considérer des états où les photons ont un mouvement de sens déterminé et parfois même une polarisation déterminée. Pour tenir compte d'une polarisation déterminée, il faut diviser la quantité g par 2, alors que pour prendre en considération les sens de mouvement dans les limites de l'angle solide $\Delta\Omega$ il faut multiplier g par $\Delta\Omega/4\pi$. Ainsi le nombre d'états quantiques du photon dans le volume V, caractérisés par le sens de mouvement $\Delta\Omega$, par la pulsation située dans l'intervalle de ω à $\omega + \Delta\omega$ et par une polarisation

déterminée, est décrit par la relation

$$g = V\omega^2\Delta\omega\Delta\Omega/8\pi^3c^3. \tag{1.6.12}$$

Bruit d'agitation thermique et bruit quantique dans le cas d'un gaz photonique en équilibre. Appliquons la relation (1.6.7) au gaz photonique. Les fluctuations du nombre de photons ont pour effet de produire un bruit qu'on convient d'appeler, à la réception d'un rayonnement optique, bruit externe (à la différence du bruit interne qui est dû à l'appareillage de réception lui-même). Le second membre de l'expression (1.6.7) comportant deux termes, on distingue un bruit dit quantique (le terme $\langle N\rangle$) et un bruit d'agitation thermique (le terme $\langle N\rangle^2/g$). Le produit de la quantité $\sqrt{\langle\Delta N^2\rangle}$ par $\hbar\omega$ donne l'énergie du bruit par état quantique :

$$W_0 = \hbar\omega\sqrt{\langle N\rangle + \langle N\rangle^2/g}\,. \tag{1.6.13}$$

Il est intéressant de comparer deux cas : le cas correspondant au domaine de radiofréquences ($\hbar\omega \ll kT$) et le cas correspondant au domaine optique ($\hbar\omega \gg kT$).

Dans le cas de radiofréquences, on déduit de (1.6.10)

$$\langle N\rangle/g \approx kT/\hbar\omega \gg 1\,; \tag{1.6.14}$$

par conséquent,

$$\langle N\rangle^2/g \gg \langle N\rangle. \tag{1.6.15}$$

Ainsi donc,

$$\langle\Delta N^2\rangle = \langle N\rangle^2/g, \tag{1.6.16}$$

$$W_0 = \hbar\omega\,\langle N\rangle/\sqrt{g} \sim kT. \tag{1.6.17}$$

Dans ce cas, étant donné la « petitesse » du quantum de rayonnement, il y a toujours beaucoup de quanta dans le même état ; le champ est considéré de façon classique ; les bruits quantiques n'ont pas d'importance, le rôle principal revient aux bruits d'agitation thermique.

Dans le cas du domaine optique, de (1.6.10) on obtient

$$\langle N\rangle/g \approx \exp(-\hbar\omega/kT) \ll 1\,; \tag{1.6.18}$$

par conséquent·

$$\langle N\rangle^2/g \ll \langle N\rangle. \tag{1.6.19}$$

Ainsi,

$$\langle\Delta N^2\rangle = \langle N\rangle, \tag{1.6.20}$$

$$W_0 = \hbar\omega\sqrt{\langle N\rangle} = \hbar\omega\sqrt{g}\exp(-\hbar\omega/2kT). \tag{1.6.21}$$

Dans ce cas un seul quantum est associé à plusieurs états ; le champ est défini à partir d'une description quantique ; les bruits d'agita-

tion thermique sont sans importance, le rôle principal est tenu par les bruits quantiques.

Fluctuations dans un faisceau photonique. Les résultats (1.6.18) à (1.6.21) sont valables pour un gaz photonique en équilibre; ils ne peuvent pas être automatiquement étendus à un gaz photonique hors d'équilibre (aux faisceaux de photons provenant de sources thermiques de lumière et surtout aux faisceaux laser). Ces résultats sont néanmoins intéressants en ce sens qu'ils illustrent le rôle croissant des propriétés corpusculaires (quantiques) du rayonnement dans le domaine optique et, en outre, mettent en évidence une règle générale: plus les propriétés corpusculaires (quantiques) du rayonnement sont marquées, plus le rôle des bruits quantiques est grand; plus les propriétés ondulatoires (classiques) du rayonnement sont marquées, plus le rôle des bruits thermiques est grand.

En passant à un gaz hors d'équilibre on peut admettre que d'une façon approchée la relation (1.6.7) reste valable puisqu'elle correspond au résultat classique (1.6.5) complété du terme $\langle N\rangle^2/g$ qui est dû, comme il a été dit, à la tendance des photons à l'« agglutination » mutuelle. Il est évident que cette tendance, en tant que propriété liée à la nature même des bosons, ne dépend pas de la présence ou de l'absence de l'équilibre; il importe seulement que l'ensemble soit dégénéré; or comme il a été dit précédemment, les ensembles de photons sont toujours dégénérés. Ainsi, il y a tout lieu d'utiliser la relation (1.6.7) pour l'étude des fluctuations non seulement dans un gaz photonique en équilibre mais aussi dans des faisceaux de photons.

Pour passer d'un gaz photonique en équilibre à un faisceau de photons hors d'équilibre, on doit modifier dans la relation (1.6.7): premièrement, la quantité g (au lieu de (1.6.11) il convient de prendre (1.6.12)) et, deuxièmement, le nombre de photons dans un seul état $\langle N\rangle/g$. Si pour un gaz en équilibre $\langle N\rangle/g = 10^{-3}$ à 10^{-1}, la valeur de $\langle N\rangle/g$ pour les faisceaux de lumière provenant des sources thermiques peut dépasser considérablement l'unité et pour les faisceaux laser $\langle N\rangle/g$ peut varier approximativement dans les limites de 10^6 à 10^{12}. A ce propos, il convient de signaler que dans le cas des faisceaux de lumière (et surtout des faisceaux provenant des lasers), l'inégalité (1.6.19) devra être évidemment remplacée par l'inégalité (1.6.15); en d'autres termes, les propriétés ondulatoires du rayonnement optique deviennent dans ce cas prédominantes.

Corrélation entre les fluctuations dans les faisceaux de photons. Considérons deux faisceaux de particules identiques, sans préciser pour l'instant la nature des particules qu'on a en vue. Introduisons les notations: pour le premier faisceau: N_1, $\langle N_1\rangle$, $\langle \Delta N_1^2\rangle$; pour le deuxième faisceau: N_2, $\langle N_2\rangle$, $\langle \Delta N_2^2\rangle$; pour la superposition des

deux faisceaux : $N = N_1 + N_2$, $\langle N \rangle = \langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle$, $\langle \Delta N^2 \rangle$. Il est facile de voir que

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \langle (\Delta N_1 + \Delta N_2)^2 \rangle = \\ = \langle \Delta N_1^2 \rangle + \langle \Delta N_2^2 \rangle + 2 \langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle. \quad (1.6.22)$$

S'il s'avère que

$$\langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle = \langle \Delta N_1 \rangle \langle \Delta N_2 \rangle = 0, \quad (1.6.23)$$

on dit qu'il n'y a pas de corrélation entre les fluctuations dans les faisceaux. Dans ce cas, le déplacement des particules d'un faisceau est tout à fait indépendant des particules de l'autre faisceau. Si, au contraire, $\langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle \neq 0$, on dit qu'il y a corrélation entre les fluctuations.

Examinons la relation (1.6.22) pour deux cas différents.

Faisceaux non dégénérés (*a priori* non photoniques). Dans ce cas la dispersion est décrite par l'expression (1.6.6). En utilisant (1.6.6), on déduit de (1.6.22)

$$\langle N \rangle = \langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle + 2 \langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle.$$

Puisque $\langle N \rangle = \langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle$, il en résulte immédiatement que $\langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle = 0$. On voit donc que dans les faisceaux non dégénérés il n'y a pas de corrélation entre les fluctuations.

Faisceaux de photons. Dans ce cas, la dispersion est décrite par l'expression (1.6.7). En utilisant (1.6.7), on déduit de (1.6.22)

$$\langle N \rangle + \langle N \rangle^2/g = \\ = \langle N_1 \rangle + \langle N_1 \rangle^2/g + \langle N_2 \rangle + \\ + \langle N_2 \rangle^2/g + 2 \langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle.$$

Puisque $\langle N \rangle = \langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle$, on obtient

$$\langle N \rangle^2 = \langle N_1 \rangle^2 + \langle N_2 \rangle^2 + 2g \langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle. \quad (1.6.24)$$

Ensuite, en tenant compte du fait que

$$\langle N \rangle^2 = \langle N_1 + N_2 \rangle^2 = \langle N_1 \rangle^2 + \langle N_2 \rangle^2 + 2 \langle N_1 N_2 \rangle,$$

on obtient de (1.6.24)

$$\langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle = \langle N_1 N_2 \rangle / g. \quad (1.6.25)$$

On voit donc que dans les faisceaux de photons il y a manifestement une corrélation entre les fluctuations.

Le résultat (1.6.25) peut être considéré comme un témoignage en faveur de l'existence de l'effet « d'agglutination » des photons qui détermine justement la corrélation entre les fluctuations. Cet effet montre que le mouvement des photons n'est pas tout à fait indépendant : tout se passe comme si les photons « s'attiraient »

mutuellement et manifestaient finalement une tendance à s'accumuler dans un état ou dans un autre. Il faut souligner que cette « interaction » des photons qui s'explique par leur appartenance aux bosons n'a pas un caractère énergétique (rappelons que dans le sens classique les photons n'interagissent pas les uns avec les autres).

Interféromètre d'intensité. L'effet d'agglutination des photons peut être observé expérimentalement à l'aide d'un interféromètre d'intensité qui a été utilisé pour la première fois par Brown-Twiss. Cet interféromètre est représenté schématiquement sur la figure 1.16.

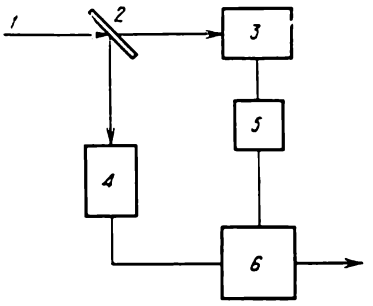


Fig. 1.16

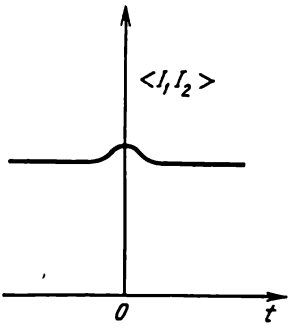


Fig. 1.17

Le faisceau de lumière *1* est décomposé en plusieurs faisceaux secondaires par le miroir semi-réfléchissant *2*. Chacun des faisceaux secondaires est envoyé vers son multiplicateur photo-électrique *3* ou *4*. Les signaux issus des multiplicateurs photo-électriques sont dirigés dans le corrélateur *6* qui assure tout d'abord la multiplication et ensuite ramène à leurs moyennes les intensités des faisceaux secondaires, autrement dit, donne la valeur de $\langle I_1 I_2 \rangle$ (ou de $\langle N_1 N_2 \rangle$). Un fait important est que l'interféromètre considéré comporte un dispositif *5* qui assure un retard dans le temps de l'un des signaux. Cet interféromètre permet d'obtenir la valeur de $\langle I_1(t)\, I_2(t-\tau) \rangle$ en fonction du retard τ.

L'allure qualitative de cette fonction est montrée sur la figure 1.17. La courbe traduisant cette fonction comporte un saut net pour $\tau = 0$; celui-ci tient à ce que grâce à l'« agglutination » des photons le nombre de photons arrivant simultanément aux récepteurs *3* et *4* augmente (c'est pour $\tau = 0$ que l'appareil enregistre des coïncidences de l'arrivée des photons). La courbe de la figure 1.17 montre clairement que les photons manifestent la tendance à arriver dans l'interféromètre en paires corrélées (en groupes corrélés).

Soulignons que la possibilité d'enregistrer les coïncidences ou les non-coïncidences de l'arrivée des photons dans les récepteurs *3* ou *4* est liée à ce qu'ici les intensités I_1 et I_2 ne sont pas ramenées séparément à leurs moyennes; l'appareil fait d'abord leur produit et ensuite leur moyenne.

Relation d'incertitude: nombre de photons-phase. Il est bien connu que pour mesurer l'énergie d'un objet quantique à ΔE près, il est nécessaire d'effectuer les mesures pendant un temps Δt qui est lié à ΔE par la relation d'incertitude

$$\Delta E \Delta t \gtrsim \hbar. \tag{1.6.26}$$

Comme objet quantique nous allons considérer un ensemble de photons de pulsation déterminée ω. Dans ce cas

$$\Delta E = \hbar\omega\Delta N, \tag{1.6.27}$$

où ΔN est l'incertitude sur le nombre de photons. Considérons ensuite la caractéristique ondulatoire de notre objet, c'est-à-dire la phase $\varphi = \omega t$. Pendant le temps Δt nécessaire pour mesurer l'énergie de l'objet à $\hbar\omega\Delta N$ près, la phase de l'objet subit une variation de

$$\Delta\varphi = \omega\Delta t. \tag{1.6.28}$$

En portant (1.6.27) et (1.6.28) dans (1.6.26), on trouve

$$\Delta N \Delta\varphi \gtrsim 1. \tag{1.6.29}$$

Dans la relation (1.6.29) on trouve l'expression de l'unité dialectiquement contradictoire des propriétés corpusculaires et des propriétés ondulatoires du champ de rayonnement. L'incertitude $\Delta\varphi$ est petite lorsque les propriétés ondulatoires du champ sont très marquées; comme on le sait, dans ce cas la population du champ par les photons doit être dense; mais plus $\langle N \rangle$ est grand, plus les fluctuations $\langle \Delta N^2 \rangle$ sont fortes et, par conséquent, plus l'incertitude ΔN est élevée. D'autre part, l'incertitude ΔN est petite lorsque l'ensemble comporte peu de photons; dans ce cas, ce sont les propriétés corpusculaires du champ qui se manifestent d'une façon très marquée de sorte que l'incertitude sur la phase est grande. Il existe des appareils permettant de compter des photons isolés. Pour faire le compte des photons, ces appareils sont sans bruit ($\Delta N = 0$); pourtant du point de vue de l'extraction de l'information contenue dans la phase ils se caractérisent par un bruit infiniment grand ($\Delta\varphi \to \infty$).

1.7. Ensembles de photons et cohérence

Généralités. La cohérence d'un rayonnement optique est une conséquence des corrélations qui ont lieu dans un ensemble de photons et qui sont liées au caractère de « bosons » des photons.

Le cas limite d'une cohérence complète correspond à la situation observée lorsque, grâce aux corrélations dans l'ensemble de photons, tous les photons se trouvent dans un état $\mathbf{k}\alpha$ déterminé; dans ce cas on se trouve en présence d'une onde lumineuse monochromatique plane caractérisée par le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et la polarisation α. Le cas limite opposé correspond à la situation observée lorsque les photons sont distribués le plus « uniformément » entre les différents états; dans ces conditions, les effets d'interférences ne se manifestent pratiquement pas; ce cas correspond au rayonnement du corps noir. Les faisceaux réels de lumière répondent à des situations intermédiaires différentes caractérisées par un degré de cohérence plus ou moins grand. Ils obéissent à la règle générale: plus la corrélation dans l'ensemble de photons est grande, plus la distribution des photons par les états est « irrégulière » et sélective et, par conséquent, plus les propriétés de cohérence du rayonnement sont marquées. Il est essentiel de noter que la cohérence du rayonnement est liée en principe à son état hors d'équilibre.

Lorsque les photons occupent de façon plus marquée certains états au détriment des autres, on peut finalement passer à une description classique, en considérant le rayonnement comme un système d'ondes lumineuses monochromatiques planes répondant aux états occupés. Dans le § 1.6 nous avons étudié les propriétés corpusculaires (quantiques) et les propriétés ondulatoires (classiques) des ensembles de photons. Cette étude peut être traduite en « langage » de cohérence si l'on prend en considération le fait que la cohérence d'un rayonnement est d'autant plus élevée que les propriétés corpusculaires de l'ensemble de photons sont exprimées plus faiblement et que ses propriétés ondulatoires le sont plus fortement. La condition de description classique (1.1.24) peut être considérée, dans un certain sens, comme la condition de cohérence du rayonnement.

A propos des fluctuations dans l'ensemble de photons, signalons que lorsque la cohérence du rayonnement augmente, le rôle du bruit quantique diminue alors que le rôle du bruit thermique devient plus important.

Il convient également de noter que les états d'un ensemble de photons caractérisés par un degré de cohérence plus élevé correspondent à des états à une plus faible incertitude sur la phase $\Delta\varphi$ et [en vertu de (1.6.29)] à une plus grande incertitude sur le nombre de photons ΔN.

Corrélation entre les fluctuations et cohérence. Comme il résulte de la relation (1.6.25), la corrélation entre les fluctuations dans les faisceaux de photons est d'autant plus élevée que le nombre de photons est plus grand (que $\langle N_1 N_2 \rangle$ est plus grand) et que la grandeur g est plus petite. Considérons la grandeur g, en nous reportant à la relation (1.6.12). De (1.6.12) il découle que $g \sim \Delta\omega\Delta\Omega$. Cela

signifie que la valeur de g est d'autant plus petite que la monochromaticité et la directivité du faisceau de lumière sont plus élevées. Autrement dit, la valeur de g est d'autant plus petite que le degré de cohérence temporelle et de cohérence spatiale du rayonnement optique est plus élevé.

La cohérence spatiale du faisceau de lumière sera supposée suffisamment grande de manière que

$$Z \ll 1 \tag{1.7.1}$$

[$Z = 2\pi\alpha\rho/\lambda$; voir (1.4.18)]. En tenant compte du fait que $\Delta\Omega = 4\pi\alpha^2$ et en utilisant l'inégalité (1.7.1), on déduit de (1.4.18)

$$|\gamma_{12}(0)| = \frac{2J_1(Z)}{Z} \approx 1 - \frac{Z^2}{8} = 1 - \frac{\pi\Delta\Omega\rho^2}{8\lambda^2}. \tag{1.7.2}$$

Ainsi donc,

$$\Delta\Omega \approx (1 - |\gamma_{12}(0)|)\, 8\lambda^2/\pi\rho^2. \tag{1.7.3}$$

En portant (1.7.3) et (1.4.16) dans (1.6.12) et vu que $\omega = 2\pi c/\lambda$, on obtient

$$g = 8V(1 - |\gamma_{12}(0)|)/\pi^2 c\tau\rho^2. \tag{1.7.4}$$

On voit que la grandeur g est d'autant plus petite que le degré de cohérence spatiale du faisceau est plus élevé (que le module de la fonction de cohérence spatiale $|\gamma_{12}(0)|$ est plus voisin de l'unité) et que le temps de cohérence τ est plus grand.

En utilisant (1.7.4), mettons le résultat (1.6.25) obtenu pour la corrélation entre les fluctuations des photons sous la forme

$$\langle \Delta N_1 \Delta N_2 \rangle \approx \frac{\langle N_1 N_2 \rangle \tau c \rho^2}{V(1 - |\gamma_{12}(0)|)}. \tag{1.7.5}$$

La relation (1.7.5) met en évidence la liaison qui existe entre les corrélations dans un ensemble de photons et le degré de cohérence du rayonnement optique. En d'autres termes, l'effet « d'agglutination » des photons se manifeste d'une manière d'autant plus intense que le degré de cohérence est plus élevé.

Les corrélations dans un ensemble de photons peuvent élever le degré de cohérence de la lumière à mesure qu'elle se propage depuis la source jusqu'au récepteur. Rappelons ici la conclusion faite au § 1.4 : la cohérence spatiale du champ de l'onde en deux points quelconques est d'autant plus élevée que ces points sont plus éloignés de la source de lumière. Il est vrai qu'en pratique, lorsqu'une lumière laser traverse un milieu d'air, on observe un effet inverse : la cohérence du rayonnement diminue. Mais cet effet est dû uniquement à l'action que le milieu aérien exerce sur le faisceau laser (c'est surtout l'influence due à la turbulence de l'atmosphère qui est grande). Si l'on considère la propagation de la lumière dans le vide, on peut observer sur des distances suffisamment grandes une élévation de la cohérence. En guise d'exemple on peut signaler la cohérence spatiale élevée de la lumière provenant d'une étoile qui est évidemment une source de lumière incohérente.

Etats cohérents (états de Glauber). L'emploi d'états photoniques peut s'avérer peu commode et même impossible lorsqu'on veut étudier un rayonnement à haut degré de cohérence, étant donné que le nombre de photons est dans ce cas très grand et, par conséquent, les fluctuations du nombre de photons sont élevées. Dans ces cas on passe généralement à une description classique du rayonnement sous forme d'ondes lumineuses. Cette façon d'agir est certes raisonnable et elle donne de bons résultats, mais elle laisse échapper à l'examen ceux des phénomènes quantiques qui n'ont point d'analogues en théorie classique et donc qui disparaissent lorsqu'on passe à la limite classique. Il est évident qu'une théorie conséquente doit s'appuyer sur une étude du point de vue de la mécanique quantique.

Dans le cas où l'introduction des ondes classiques est justifiée, l'étude quantique du rayonnement optique peut être effectuée à l'aide des états spécifiques du champ de rayonnement que Glauber a désigné sous le nom d'états cohérents. Si les états photoniques représentent des fonctions propres de l'opérateur

$$H = (P^2 + \omega^2 Q^2)/2 = \hbar\omega\,(c^+c + {}^1/_2), \tag{1.7.6}$$

ou, ce qui revient au même, des fonctions propres de l'opérateur c^+c, les états cohérents sont introduits en tant que fonctions propres de l'opérateur c. Rappelons que

$$c = (\omega Q + iP)/\sqrt{2\hbar\omega}\,. \tag{1.7.7}$$

A la différence des états photoniques incohérents, le nombre de photons dans un état cohérent n'est pas un nombre déterminé. Soient ζ les valeurs propres de l'opérateur c et ψ_ζ les fonctions propres qui leur correspondent. La probabilité de trouver N photons dans un état cohérent ψ_ζ est donnée par la relation

$$w_\zeta(N) = \exp(-|\zeta|^2)\,|\zeta|^{2N}/N!. \tag{1.7.8}$$

Le nombre moyen de photons dans l'état ψ_ζ est

$$\langle N\rangle = |\zeta|^2. \tag{1.7.9}$$

Cohérence du premier ordre et d'ordres supérieurs. Pour décrire l'effet de corrélation mutuelle des vibrations lumineuses du champ, considérées dans des points spatio-temporels $\mathbf{r}_1$, t_1 et $\mathbf{r}_2$, t_2, généralisons l'expression (1.4.6) :

$$\gamma^{(1)}(\mathbf{r}_1, t_1;\ \mathbf{r}_2, t_2) = \frac{\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t_1)\,\mathbf{E}^*(\mathbf{r}_2, t_2)\rangle}{\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_1, t_1)\,\mathbf{E}^*(\mathbf{r}_1, t_1)\rangle^{1/2}\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}_2, t_2)\,\mathbf{E}^*(\mathbf{r}_2, t_2)\rangle^{1/2}}. \tag{1.7.10}$$

La fonction $\gamma^{(1)}(\mathbf{r}_1, t_1;\ \mathbf{r}_2, t_2)$ est une fonction classique de cohérence du premier ordre ; elle décrit la corrélation mutuelle entre les vibrations lumineuses en deux points spatio-temporels du champ.

Dans le cas général, il est nécessaire de tenir compte de la corrélation entre les vibrations en un plus grand nombre de points spatio-temporels du champ. C'est la raison pour laquelle on introduit des fonctions de cohérence du n-ième ordre :

$$\gamma^{(n)}(\varkappa_1, \varkappa_2, \ldots, \varkappa_{2n}) = \frac{\langle \mathbf{E}(\varkappa_1) \ldots \mathbf{E}(\varkappa_n)\, \mathbf{E}^*(\varkappa_{n+1}) \ldots \mathbf{E}^*(\varkappa_{2n})\rangle}{\langle \mathbf{E}(\varkappa_1)\, \mathbf{E}^*(\varkappa_1)\rangle^{1/2} \ldots \langle \mathbf{E}(\varkappa_{2n})\, \mathbf{E}^*(\varkappa_{2n})\rangle^{1/2}} \quad (1.7.11)$$

dans lesquelles on utilise la notation $(\mathbf{r}_i, t_i) = \varkappa_i$ pour simplifier l'écriture. La fonction $\gamma^{(n)}$ décrit la corrélation entre les vibrations lumineuses considérées en $2n$ points spatio-temporels du champ.

Avec les interféromètres du type de Michelson on étudie les fonctions de cohérence du premier ordre ou, comme il est convenu de dire, la cohérence du premier ordre ; dans ce cas on prend la moyenne du produit de deux intensités : $\gamma^{(1)} \sim \langle \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2^* \rangle$. Avec l'interféromètre d'intensité représenté sur la figure 1.16 on étudie la fonction de cohérence du second ordre (la cohérence du second ordre) ; dans ce dernier cas, on fait la moyenne du produit de quatre intensités : $\gamma^{(2)} \sim \langle I_1 I_2 \rangle \sim \langle \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 \mathbf{E}_1^* \mathbf{E}_2^* \rangle$. Cet interféromètre enregistre des coïncidences doubles des photons. Si l'on utilise des interféromètres d'intensité plus complexes permettant de décomposer le rayon lumineux initial non en deux mais en n faisceaux et d'enregistrer des coïncidences multiples (n-uples) des photons, on pourra étudier une fonction de cohérence du n-ième ordre (la cohérence du n-ième ordre).

Les effets liés à la cohérence d'ordres supérieurs sont d'autant plus marqués que le degré de cohérence du rayonnement est plus élevé ou, autrement dit, que les corrélations dans l'ensemble de photons sont plus marquées. Le rayonnement des sources thermiques de lumière est décrit, pratiquement de façon exhaustive, par des fonctions de cohérence du premier ordre. Quant à la description de la cohérence du rayonnement laser, elle exige que l'on introduise des fonctions de cohérence d'ordres supérieurs.

Notons, avant de clore ce paragraphe, que dans la méthode des états cohérents, les fonctions classiques de cohérence de divers ordres peuvent être généralisées, de façon assez simple, au cas correspondant à une description quantique.

1.8. Photon dans un interféromètre

Interférence en présence d'un seul photon. Quand le nombre de photons se trouvant dans un interféromètre est grand, les phénomènes d'interférence observés ont une explication classique : comme résultat d'interférence des ondes lumineuses classiques. Pourtant, l'expérience montre que les phénomènes d'interférence s'observent également dans le cas où les photons traversent un interféromètre séparément, l'un après l'autre. Cela signifie que l'explication classi-

que des phénomènes d'interférence faite à partir de la théorie des ondes lumineuses n'est pas complète.

Qu'est-ce qui arrive donc à un seul photon dans un interféromètre ? En traitant ce problème de principe, nous allons partir d'un interféromètre monté de la manière la plus simple : un écran percé de deux trous et placé entre une source de lumière et une couche photographique jouant le rôle de détecteur (fig. 1.5). Lorsque les deux trous sont ouverts, la couche photographique enregistre une figure d'interférence ; cette dernière disparaît si l'on ferme l'un des trous. Il est significatif que la figure d'interférence est aussi observée, les deux trous une fois ouverts, dans le cas où les photons arrivent dans l'interféromètre de façon tout à fait individuelle. Cela signifie qu'on ne doit pas croire que le passage du photon par l'un des trous est indépendant de l'autre trou. S'il en était ainsi, pour le passage du photon à travers le trou *1*, par exemple, il serait tout à fait indifférent que le trou *2* soit fermé ou ouvert. Or, l'expérience montre que la fermeture du trou *2* fait disparaître la figure d'interférence. La supposition selon laquelle le photon passerait tout simplement par les deux trous à la fois ne saurait être justifiée, elle non plus, parce qu'elle signifierait qu'on admet la décomposition du photon en deux « moitiés ».

Ceci est surtout évident si l'on prend par exemple un interféromètre de Michelson dans lequel les trous sont remplacés par des miroirs-séparateurs (voir fig. 1.8). Dans ce cas il faudrait admettre qu'une « moitié » du photon se dirige vers l'un des miroirs réflecteurs (par exemple vers le miroir *2*) et l'autre moitié vers l'autre (le miroir *3*). Remarquons qu'on peut parler d'une « division » du photon si l'on entend par là la destruction d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ et la production de deux photons d'énergie $\hbar\omega/2$. Dans ce cas, la fréquence de rayonnement varie ; il est clair que ce cas n'a rien de commun avec l'interférence.

C'est la mécanique quantique qui donne l'explication de cette interférence du photon unique. Soit w_1 la probabilité pour que le photon soit enregistré en un certain endroit de la couche photographique dans le cas où le trou *1* est ouvert et le trou *2* est fermé. Désignons par w_2 et w les probabilités analogues respectivement pour le cas où le trou *2* est ouvert et le trou *1* est fermé et pour le cas où les deux trous sont ouverts. Si le passage des photons à travers l'un des trous était indépendant de l'autre trou, on aurait l'addition des probabilités :

$$w = w_1 + w_2. \tag{1.8.1}$$

Au point de vue de la mécanique quantique, la règle (1.8.1) ne reflète pas les lois qui régissent le microunivers. Rapprochons des trois probabilités mentionnées plus haut trois grandeurs dites amplitudes des probabilités ou fonctions d'onde ψ_1, ψ_2, ψ et données par les

relations :

$$w_1 = |\psi_1|^2, \quad w_2 = |\psi_2|^2, \quad w = |\psi|^2. \tag{1.8.2}$$

Il est essentiel de noter qu'en règle générale la nature « préfère » additionner les amplitudes des probabilités mais non pas les probabilités elles-mêmes:

$$\psi = \psi_1 + \psi_2. \tag{1.8.3}$$

Par conséquent,

$$w = |\psi|^2 = |\psi_1 + \psi_2|^2 = w_1 + w_2 + (\psi_1\psi_2^* + \psi_1^*\psi_2). \tag{1.8.4}$$

C'est ainsi que dans l'expression donnant la probabilité correspondant au cas où tous les deux trous sont ouverts, on voit apparaître un terme d'interférence $(\psi_1\psi_2^* + \psi_1^*\psi_2)$ grâce auquel on observe une figure d'interférence sur la couche photographique d'enregistrement.

Il convient de souligner que les relations (1.8.3) et (1.8.4) ne sont valables que lorsque les alternatives considérées, répondant au passage du photon par l'un ou par l'autre trou, sont indiscernables. Si l'on prend des mesures quelconques en vue de les discerner, c'est-à-dire de déterminer le trou par lequel a passé chaque fois tel ou tel photon (on peut y arriver par divers procédés : la fermeture de l'un des trous, l'installation d'un détecteur complémentaire à proximité immédiate du trou, etc.), le terme d'interférence s'annule :

$$\psi_1\psi_2^* + \psi_1^*\psi_2 = 0, \tag{1.8.5}$$

et la relation (1.8.4) se change en (1.8.1). Autrement dit, toute tentative entreprise pour « épier » le trou par lequel passe un photon concret et toute « individualisation » du trou liée à une telle tentative a pour effet de détruire immédiatement la figure d'interférence. De ce fait, il est en principe impossible de détailler (dans le sens classique) le comportement du photon dans l'interféromètre de sorte que la question relative à la manière dont le photon passe par les trous (ou à ce qui arrive au photon tombant sur un miroir-séparateur) n'a pas de sens.

Ainsi, l'interférence qui se produit à la traversée d'un interféromètre par des photons uniques est dans son principe un effet quantique. Lorsqu'un photon passe par l'interféromètre, il y a interférence entre les amplitudes des probabilités correspondant à deux alternatives indiscernables. Dès qu'on prend des mesures afin de discerner ces alternatives, l'interférence disparaît.

Interférences quantiques et interférences classiques. Les interférences qui ont été examinées plus haut seront appelées interférences quantiques. Elles sont à la base de tous les phénomènes d'interférence. En présence d'un grand nombre de photons permettant de passer aux ondes lumineuses, les interférences prennent un caractè-

re classique qui voile généralement son origine quantique. A ce propos, soulignons une fois de plus que même dans des cas répondant aux ondes lumineuses classiques, une étude conséquente de la cohérence doit s'appuyer sur une description quantique.

Cette substitution des interférences des ondes classiques aux interférences quantiques n'est possible que grâce au fait que les photons obéissent à la statistique de Bose-Einstein, ce qui détermine la formation d'ensembles de photons denses. Si l'on prend les fermions (les électrons par exemple), les interférences classiques n'existent pas du tout dans ce cas (comme il n'existe pas d'ondes électroniques classiques) alors que les interférences quantiques (les interférences liées au comportement d'un seul électron dans l'interféromètre) s'observent. Les interférences quantiques ont lieu pour toutes les microparticules, quelle que soit leur nature; les relations (1.8.3) et (1.8.4) sont applicables à toutes les microparticules. La propriété des microparticules décrite par ces relations est désignée sous le nom de dualité onde-corpuscule.

Photon et train d'ondes. Le terme « dualité onde-corpuscule » reflète la nature spécifique de la microparticule présentant à la fois un aspect corpusculaire et un aspect ondulatoire qui sont deux aspects complémentaires de sa réalité. L'onde qu'on associe à une particule est appelée onde de De Broglie. Remarquons que dans le cas des photons, les paramètres d'une onde de De Broglie (la fréquence et la longueur) coïncident avec les paramètres d'une onde lumineuse classique correspondant aux photons considérés.

Des tentatives ont été faites en vue de modeler, au sens classique, une « symbiose » de l'onde et de la particule. A la suite de ces tentatives, divers modèles classiques ont été créés qui comportent certes des limitations d'emploi mais néanmoins s'avèrent assez utiles sous certains aspects. L'un de ces modèles est celui du train d'ondes utilisé plus haut (un « train d'ondes » ressemble non seulement à une onde mais aussi à une particule vu qu'il est limité, d'une certaine manière, dans l'espace). En utilisant le modèle du train d'ondes divisé par le miroir de l'interféromètre (il convient de se rappeler ici les considérations développées au sujet de la figure 1.7), on peut expliquer en langage classique l'interférence due à un seul photon.

Pourtant, étant donné les remarques faites, on ne devra pas oublier que le modèle du train d'ondes ne peut être utilisé pour un photon réel que d'une manière conventionnelle. Notamment, on doit tenir compte du fait que le processus d'émission d'un train d'ondes se caractérise par une durée finie τ, ce qui n'est pas vrai pour le processus d'émission d'un photon.

Interférences quantiques et type de la statistique des microparticules. Supposons qu'on examine la diffusion des microparticules, les unes sur les

autres, conformément au schéma représenté sur la figure 1.18. Ce schéma comporte deux compteurs identiques de particules (*1* et *2*) fonctionnant suivant le schéma à coïncidences. Deux alternatives sont possibles dans ce cas:

a) dans le compteur *1* arrive une particule provenant de la source *A* et dans le compteur *2* une particule provenant de la source *B*; cette alternative est décrite par la fonction d'onde ψ_1;

b) dans le compteur *1* arrive une particule en provenance de la source *B* et dans le compteur *2* une particule issue de la source *A* (fonction d'onde ψ_2).

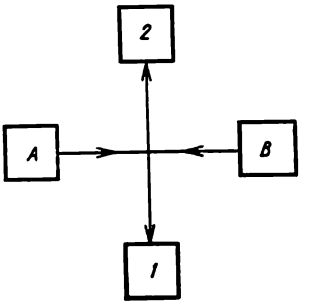


Fig. 1.18

Supposons que les deux sources émettent des particules identiques se trouvant dans le même état quantique (par exemple, des particules ayant la même polarisation). Dans cette hypothèse, les alternatives indiquées ci-dessus sont indiscernables; c'est pourquoi, en vertu des (1.8.3) et (1.8.4), on obtient pour la probabilité w de fonctionnement des compteurs réglés sur les coïncidences la relation $w = |\psi_1 + \psi_2|^2$. Ensuite, étant donné que le montage de l'expérience considérée est symétrique par rapport aux deux alternatives et que les deux sources émettent des particules se trouvant dans le même état, on peut conclure que $|\psi_1|^2 = |\psi_2|^2$. Il en résulte deux possibilités:

$$\psi_1 = \psi_2, \tag{1.8.6}$$

$$\psi_1 = -\psi_2. \tag{1.8.7}$$

En utilisant (1.8.6), on obtient:

$$w = |\psi_1 + \psi_2|^2 = 4(\psi_1)^2. \tag{1.8.8}$$

Ce résultat est deux fois plus grand que le résultat classique (lorsque $w = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2 = 2|\psi_1|^2$). Cela signifie que dans le cas de microparticules auxquelles est applicable la relation (1.8.6) doit se manifester un effet particulier d'attraction mutuelle (d'« agglutination ») qui augmente la probabilité w de l'enregistrement des coïncidences des microparticules. Il n'est pas difficile de voir qu'il s'agit ici des bosons (et en particulier, des photons). Les expériences relatives à la diffusion des bosons par les bosons ont réellement confirmé l'exactitude de la relation (1.8.8). A ce propos il convient de se rappeler qu'un saut a lieu lors de l'enregistrement des coïncidences dans un interféromètre d'intensité.

Si la relation (1.8.6) répond aux bosons, la relation (1.8.7) se rapporte aux fermions. En effet, en se servant de (1.8.7), on obtient

$$w = |\psi_1 + \psi_2|^2 = 0. \tag{1.8.9}$$

Ce résultat signifie que deux fermions ne peuvent se trouver simultanément dans le même état (dans le cas considéré, dans l'état répondant à un angle de diffusion de 90°). Ce résultat a été confirmé par des expériences de diffusion des fermions par les fermions, par exemple de diffusion électron-électron.

C'est ainsi que l'effet fondamental des interférences quantiques permet d'expliquer la différence qui existe entre les propriétés statistiques des bosons et des fermions.

DEUXIÈME CHAPITRE

INTERACTION ENTRE LE RAYONNEMENT OPTIQUE ET L'ÉLECTRON (PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES)

2.1. Les trois principaux processus d'interaction

Le présent chapitre est consacré à l'étude de l'interaction d'un rayonnement optique avec des systèmes quantiques au niveau des processus élémentaires. Comme système quantique le plus simple on a choisi un électron lié dont les états se caractérisent par un nombre relativement petit de niveaux énergétiques.

Absorption, émission spontanée, émission stimulée. Les principaux processus d'interaction entre le rayonnement et la matière seront examinés sur l'exemple du problème suivant. Supposons qu'à l'intérieur d'une enceinte simulant un corps noir se trouve un gaz non dégénéré de systèmes quantiques, en équilibre, dont chacun est un électron lié n'ayant que deux niveaux d'énergie. Le rayonnement en équilibre existant à l'intérieur de l'enceinte interagit avec l'ensemble d'électrons liés en équilibre. Soient E_1 et E_2 les énergies des niveaux électroniques et g_1 et g_2 les facteurs de dégénérescence des niveaux. Le nombre d'électrons par unité de volume se trouvant au i-ième niveau sera désigné par n_i. Puisque l'ensemble d'électrons est en équilibre et non dégénéré, on peut écrire

$$n_i \sim g_i \exp(-E_i/kT). \tag{2.1.1}$$

La densité spectrale du rayonnement en équilibre à l'intérieur de l'enceinte est décrite par la formule de Planck (1.3.24).

L'interaction entre le rayonnement et les systèmes quantiques (les électrons) se manifeste dans les processus d'absorption et d'émission à la pulsation $\omega_{12} = (E_2 - E_1)/\hbar$. Soient w_a et w_r les probabilités respectives d'absorption et d'émission par unité de temps. Lorsqu'il y a absorption de rayonnement, l'électron passe du niveau *1* au niveau *2*; le nombre de ces transitions par unité de temps et par unité de volume est égal à $n_1 w_a$. En cas d'émission de rayonnement, l'électron passe du niveau *2* au niveau *1*; le nombre de ces transitions est de $n_2 w_r$. A l'état d'équilibre, les nombres des transitions indiqués sont égaux entre eux: $n_1 w_a = n_2 w_r$. En portant la

relation (2.1.1) dans cette égalité, on trouve

$$(g_1/g_2)\exp(\hbar\omega_{12}/kT) = w_r/w_a. \tag{2.1.2}$$

La probabilité d'absorption w_a est d'autant plus grande que la densité de rayonnement de pulsation ω_{12} est plus élevée. Aussi, peut-on écrire

$$w_a = B_{12}\rho(\omega_{12}), \tag{2.1.3}$$

où B_{12} est un coefficient. Compte tenu de (2.1.2) et de (2.1.3), mettons la probabilité d'émission w_r sous la forme

$$w_r = A_{21} + B_{21}\rho(\omega_{12}). \tag{2.1.4}$$

En effet, pour des températures suffisamment élevées, lorsque $kT \gg \hbar\omega_{12}$, on a, en vertu de (2.1.2), $w_r \approx w_a$ et dans ces conditions, en vertu de (1.3.24), la valeur de w_a, et par conséquent celle de w_r, doit augmenter avec la température.

Le premier terme figurant dans le second membre de (2.1.4) décrit l'émission spontanée et le deuxième terme, l'émission stimulée (induite). Soulignons que la probabilité d'émission stimulée est proportionnelle à la densité de rayonnement. Autrement dit, l'électron émet d'autant plus « volontiers » que le rayonnement avec lequel il interagit est plus intense.

Ainsi, il existe trois processus principaux d'interaction : l'absorption de rayonnement ($w_a = B_{12}\rho(\omega_{12})$), l'émission spontanée de rayonnement ($w_{sr} = A_{21}$) et l'émission stimulée de rayonnement ($w_{ir} = B_{21}\rho(\omega_{12})$). L'émission spontanée se produit d'une façon aléatoire, elle est indépendante de la densité de rayonnement. L'émission stimulée, de même que l'absorption, est un processus induit, elle est commandée par le champ de rayonnement.

Les coefficients B_{12}, B_{21} et A_{21} intervenant dans les relations (2.1.3) et (2.1.4) sont dits coefficients d'Einstein. Ils ne dépendent ni de la température, ni de la densité de rayonnement. Observons qu'on convient de placer leurs indices dans un ordre bien déterminé : le premier chiffre correspond au niveau initial et le second chiffre au niveau final de la transition considérée.

Relations entre les coefficients d'Einstein. En portant (2.1.3) et (2.1.4) dans (2.1.2), on obtient

$$\frac{g_1}{g_2}\exp(\hbar\omega_{12}/kT) = \frac{A_{21} + B_{21}\rho(\omega_{12})}{B_{12}\rho(\omega_{12})}. \tag{2.1.5}$$

Examinons la relation (2.1.5) à la limite pour $T \to \infty$. Le premier membre de cette égalité devient g_1/g_2 ; en négligeant dans le second membre le terme A_{21} par rapport à $B_{21}\rho(\omega_{12})$, on obtient B_{21}/B_{12}. Ainsi, on a finalement

$$g_1 B_{12} = g_2 B_{21}. \tag{2.1.6}$$

Puisque les coefficients d'Einstein sont indépendants de la température, le résultat (2.1.6) sera valable à n'importe quelle température. C'est la première relation entre les coefficients d'Einstein.

En utilisant (2.1.6), mettons (2.1.5) sous la forme

$$\rho(\omega_{12}) = (A_{21}/B_{21})\,[\exp(\hbar\omega_{12}/kT) - 1]^{-1}. \tag{2.1.7}$$

En comparant (2.1.7) à l'expression (1.3.24) écrite pour $\omega = \omega_{12}$, on trouve l'expression d'une deuxième relation entre les coefficients d'Einstein :

$$A_{21}/B_{21} = \hbar\omega_{12}^3/\pi^2c^3. \tag{2.1.8}$$

Ainsi, en partant de considérations d'un caractère assez général, il devient possible d'établir deux relations entre les coefficients d'Einstein et par là même de lier entre elles les probabilités de divers processus. Signalons que les résultats (2.1.6) et (2.1.8), bien qu'ils soient obtenus sur l'exemple d'un rayonnement en équilibre et d'un gaz formé de systèmes quantiques en équilibre, sont également valables pour des situations hors d'équilibre, comme le montre une étude plus rigoureuse. Ce n'est pas par hasard que la température n'intervient pas dans ces relations.

Emission stimulée et caractère de « bosons» des photons. L'existence d'une émission stimulée est une conséquence directe du fait que les photons obéissent à la statistique de Bose-Einstein, ce qui détermine leur tendance à remplir plus « volontiers » les états plus peuplés (tendance à s'agglutiner). De ce point de vue, le processus d'émission stimulée doit être considéré comme un processus contribuant à rendre plus dense la population des états photoniques du champ de rayonnement qui interagit avec des systèmes quantiques. Il en résulte que les photons du champ de rayonnement stimulent, par le fait même de leur existence, l'émission de nouveaux photons. C'est ainsi qu'on arrive à se convaincre une fois de plus que l'une des propriétés fondamentales d'un rayonnement optique provient du caractère de « bosons » des photons. Si les photons étaient des fermions, le processus d'émission stimulée serait en principe impossible.

Par leur caractère de « bosons » même, les photons nouvellement émis (les photons secondaires) se trouvent dans les mêmes états quantiques que ceux occupés par les photons primaires existant dans le champ de rayonnement. Cela signifie que le processus d'émission stimulée peut aboutir à un rayonnement optique ayant un caractère de cohérence très marqué.

La liaison entre le caractère de « bosons » des photons et l'émission stimulée peut être illustrée à l'aide des relations obtenues auparavant. Compte tenu de (2.1.3) et (1.3.24), mettons (2.1.2) sous la forme

$$w_\pi = \sigma F(T), \tag{2.1.9}$$

où σ est un coefficient qui ne dépend ni de la température ni de la densité de rayonnement et la fonction $F(T)$ a pour expression

$$F(T) = \frac{\exp(\hbar\omega_{12}/kT)}{\exp(\hbar\omega_{12}/kT) - 1}. \tag{2.1.10}$$

Si les photons étaient des fermions, le dénominateur de l'expression (2.1.10) serait affecté du signe « + » et non pas du signe « — » [cf. (1.6.4) et (1.6.5)]. Dans ce cas, au lieu de (2.1.10), il faudrait examiner la fonction

$$F'(T) = \frac{\exp(\hbar\omega_{12}/kT)}{\exp(\hbar\omega_{12}/kT) + 1}. \tag{2.1.11}$$

Lorsque $T \to \infty$, on a $F' \to {}^1/_2$ et, par conséquent, $w_r \to \sigma/2$. Ce qui signifie qu'il n'y a qu'une émission spontanée. Quant à la fonction de « bosons » $F(T)$, sa limite aux températures élevées est égale, en vertu de (2.1.10), à la quantité $kT/\hbar\omega_{12}$. Dans ce cas, $w_r \to \sigma kT/\hbar\omega_{12}$. Le terme croissant avec la température, qui figure dans l'expression de la probabilité d'émission, correspond justement à l'émission stimulée.

Possibilité d'amplification d'un rayonnement par des systèmes quantiques (compétition entre processus d'absorption et processus d'émission stimulée). Supposons qu'un gaz formé de systèmes quantiques (d'électrons liés à deux niveaux) soit traversé par un rayonnement hors d'équilibre sous forme d'une onde monochromatique plane de pulsation ω_{12}. Désignons par W_1 l'accroissement de puissance de l'onde par unité de volume dû aux processus d'émission stimulée et par W_2 la diminution de puissance de l'onde due à l'absorption. La diminution ΔW de la puissance qui en résulte est

$$\Delta W = W_2 - W_1. \tag{2.1.12}$$

Le nombre des transitions par unités de temps et de volume liées à l'émission stimulée est égal à $n_2 B_{21}\rho(\omega_{12})$; chaque transition comporte l'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega_{12}$. Donc, il est permis d'écrire

$$W_1 = n_2 B_{21}\rho(\omega_{12})\hbar\omega_{12}. \tag{2.1.13}$$

Par analogie, on a pour l'absorption

$$W_2 = n_1 B_{12}\rho(\omega_{12})\hbar\omega_{12}. \tag{2.1.14}$$

En portant (2.1.13) et (2.1.14) dans (2.1.12) et compte tenu de (2.1.6), on obtient

$$\Delta W = n_1 B_{12}\rho(\omega_{12})\hbar\omega_{12}(1 - g_1 n_2/g_2 n_1). \tag{2.1.15}$$

Si les populations des niveaux des systèmes quantiques sont décrites par la relation (2.1.1), l'expression (2.1.15) prend la forme

$$\Delta W = n_1 B_{12}\rho(\omega_{12})\hbar\omega_{12}[1 - \exp(-\hbar\omega_{12}/kT)]. \tag{2.1.16}$$

Puisque $\exp(-\hbar\omega_{12}/kT) < 1$, on a selon (2.1.16) $\Delta W > 0$. Dans ce cas, de deux processus opposés, stimulés par le rayonnement, c'est l'absorption qui est prépondérante vis-à-vis de l'émission stimulée: le rayonnement subit une atténuation lors de la traversée de la substance.

L'examen de la relation (2.1.15) montre que pour assurer la prépondérance des processus d'émission stimulée il est nécessaire de réaliser la condition

$$g_1 n_2 > g_2 n_1. \tag{2.1.17}$$

Dans ce cas, la puissance absorbée résultante sera négative ($\Delta W < 0$), ce qui équivaut naturellement à une amplification. Ainsi, lorsqu'on satisfait à la condition (2.1.17), les systèmes quantiques deviennent capables d'amplifier le rayonnement qui les traverse.

La condition (2.1.17) est appelée condition d'inversion des populations entre les niveaux *1* et *2* des systèmes quantiques que nous considérons ici. Pour $g_1 = g_2$ cette condition devient évidente:

$$n_2 > n_1. \tag{2.1.17a}$$

Elle signifie que le niveau énergétique supérieur doit comporter plus de systèmes quantiques que le niveau inférieur.

2.2. Structure photonique des processus d'interaction

Transitions optiques à différent nombre de photons. Aux processus d'interaction entre le rayonnement optique et les systèmes quantiques correspondent des modifications bien déterminées des systèmes microscopiques et notamment des changements d'états énergétiques. Autrement dit, aux différents processus d'interaction il convient d'associer des transitions quantiques déterminées qui se produisent dans les systèmes quantiques. Ces transitions sont dites optiques parce qu'elles s'accompagnent soit de l'émission soit de l'absorption (parfois, d'une émission et d'une absorption en même temps) d'un nombre déterminé de photons. A la différence des transitions optiques, on considère aussi les transitions non optiques dans les systèmes quantiques; les transitions non optiques se produisent en l'absence de rayonnement optique.

Si une transition optique ne met en jeu qu'un seul photon, cette transition (le processus d'interaction) est dite à un seul photon. Quand la transition fait intervenir deux ou un plus grand nombre de photons, on dit qu'il y a transition (processus) à plusieurs photons. On distingue les transitions (les processus) à deux photons, à trois photons, etc.

Dans le cas général, le processus d'ordre n (le processus à n photons) peut être considéré comme un processus au cours duquel m photons sont émis et $n - m$ photons sont absorbés. En faisant varier

le nombre m dans les limites de zéro à n, on peut considérer un ensemble de divers processus à n photons.

Soulignons ici qu'une étude détaillée d'un processus à n photons dans le temps est impossible à réaliser.

On ne doit pas considérer par exemple que tout d'abord m photons sont produits et ensuite $n - m$ photons sont détruits (ou inversement). En d'autres termes, le processus à n photons doit être considéré comme un processus unique indissociable qui se déroule dans le temps d'une façon globale et n'admet aucune division en étapes temporelles. C'est là que réside la différence entre un processus à n photons et une suite de n processus à un seul photon.

En cas de destruction des photons il se produit évidemment une absorption de rayonnement optique par les systèmes quantiques, alors qu'en cas de production des photons il y a émission de rayonnement optique. L'émission de rayonnement peut être soit spontanée soit stimulée. Cela signifie que la production de photons dans un certain processus à n photons peut être elle aussi soit spontanée soit stimulée. Ainsi, dans le cas général, le processus à n photons représente une « combinaison » des processus d'absorption et des processus d'émission spontanée et stimulée.

Processus à un seul photon. Seuls trois processus à un seul photon sont possibles en pleine conformité avec les trois principaux processus d'interaction examinés au § 2.1 : l'absorption à un seul photon, l'émission spontanée à un seul photon et l'émission stimulée à un seul photon. Ces processus sont représentés schématiquement sur la figure 2.1. Pour cette figure ainsi que pour les figures qui vont suivre on a adopté les symboles graphiques suivants : un trait plein désigne des niveaux énergétiques du système quantique, une flèche droite désigne une transition quantique du système et une flèche ondulée, un photon participant à la transition. Comme système quantique, on utilise, ici et par la suite, un électron lié possédant un système déterminé de niveaux énergétiques (généralement, deux niveaux). La figure 2.1, *a* illustre une absorption à un seul photon : l'électron passe du niveau *1* (d'énergie E_1) au niveau *2* (d'énergie E_2) ; les transitions dans le champ de rayonnement se ramènent à la destruction d'un photon d'énergie $\hbar\omega$. En vertu de la condition de conservation de l'énergie on a

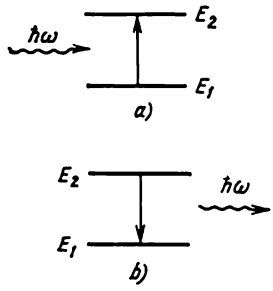


Fig. 2.1

$$\hbar\omega = E_2 - E_1. \tag{2.2.1}$$

La figure 2.1, *b* montre une émission à un seul photon : l'électron passe du niveau *2* au niveau *1* ; les transitions dans le champ de

rayonnement se réduisent à la production d'un photon ayant une énergie $\hbar\omega$ définie par la relation (2.2.1).

Processus à plusieurs photons et transitions virtuelles. Dans l'étude des processus multiphotoniques on utilise la notion de transitions virtuelles ou de transitions par des niveaux virtuels. A la différence des niveaux réels, les niveaux virtuels occupent une position arbitraire sur l'échelle énergétique. En un certain sens, le niveau virtuel peut être considéré comme un « niveau inexistant »; il peut « se disposer » dans le domaine des valeurs interdites d'énergie du système microscopique. Ce qui importe c'est qu'aucune mesure ne peut « détecter » un système microscopique dans un niveau virtuel ou dans un autre.

Supposons qu'un système microscopique passe d'un niveau réel *1* à un niveau réel *2* par un certain niveau intermédiaire *3*. Si le niveau *3* est un niveau réel, la transition $1 \to 2$ peut être divisée dans le temps en deux étapes: d'abord la transition $1 \to 3$ et ensuite la transition $3 \to 2$; dans ces conditions on peut fixer le séjour du système microscopique au niveau *3*. Au contraire, si le niveau *3* est virtuel, la transition $1 \to 2$ ne peut pas être, en principe, divisée en deux étapes; dans ce cas, la transition $1 \to 3 \to 2$ doit être considérée comme un processus unique indivisible dans le temps. Si le niveau *3* est réel, on a deux processus à un seul photon : il y a d'abord destruction d'un photon lors de la transition $1 \to 3$ et ensuite destruction d'un photon lors de la transition $3 \to 2$. Si le niveau *3* est virtuel, on a un seul processus à deux photons: les deux photons correspondant aux transitions $1 \to 3$ et $3 \to 2$ sont absorbés simultanément.

Supposons ensuite que le système microscopique effectue une certaine transition puis retourne au niveau initial: $1 \to 3 \to 1$. Si le niveau *3* est réel, une telle transition se divise dans le temps en deux étapes: d'abord $1 \to 3$ (destruction d'un photon) et ensuite $3 \to 1$ (production d'un photon); dans ce cas on peut fixer le séjour du système au niveau *3*. Quand le niveau *3* est virtuel, la transition $1 \to 3 \to 1$ est indivisible dans le temps: la destruction et la production du photon se font simultanément. Dans ce dernier cas il est en principe impossible de détecter le système au niveau *3*; autrement dit, il est impossible de « convaincre » le système de ce qu'il a effectivement quitté le niveau *1*. Cela signifie que le séjour du microsystème dans un état stationnaire peut être considéré d'une façon assez originale: on peut admettre que le microsystème effectue des transitions virtuelles, en revenant chaque fois à son niveau initial. Il importe de noter qu'à la différence des transitions réelles, les transitions virtuelles n'exigent aucune dépense d'énergie provenant de l'extérieur.

Rappelons, à l'occasion de cette dernière remarque, la relation d'incertitude énergie-temps. Etant donné que lors de la transition virtuelle $1 \rightarrow 3 \rightarrow 1$ le microsystème ne peut pas se localiser (autrement dit « rester ») au niveau *3*, toute la transition doit se réaliser pendant un intervalle de temps de petite durée, ce qui détermine, suivant la relation d'incertitude indiquée plus haut, l'« étalement » correspondant de l'énergie du microsystème. C'est à cet « étalement » qu'est liée, d'un point de vue énergétique, la transition virtuelle. Pour cette raison, il est dépourvu de sens de prendre en considération la condition de conservation de l'énergie lors de l'étude d'une transition d'un niveau réel à un niveau virtuel. On ne devra pas oublier qu'il est impossible de mesurer l'énergie du système dans un état virtuel et que le niveau virtuel ne peut servir qu'en qualité de « maillon » intermédiaire; il faut considérer toute la transition dans son ensemble et utiliser la condition de conservation de l'énergie pour les états initial et final réels.

Pour illustrer la différence qui existe entre les transitions réelles et les transitions virtuelles, considérons un exemple : une transition du niveau réel *1* au niveau réel *2* par les niveaux intermédiaires *3* et *4*. Soient ψ_3 l'amplitude de la probabilité de passage par le niveau *3* et ψ_4 la même amplitude pour le niveau *4*. Si les niveaux *3* et *4* sont réels, le microsystème peut être observé dans l'un des niveaux intermédiaires et, de ce fait, les alternatives liées au passage par le niveau *3* ou par le niveau *4* sont discernables. Conformément aux remarques faites au § 1.8, cela signifie que la probabilité de transition $1 \rightarrow 2$ est

$$w_1 = |\psi_3|^2 + |\psi_4|^2. \tag{2.2.2}$$

Si les niveaux *3* et *4* sont virtuels, les alternatives considérées sont indiscernables; dans ce cas, au lieu de (2.2.2) on a

$$w_2 = |\psi_3 + \psi_4|^2. \tag{2.2.3}$$

La probabilité w_1 décrit une transition répondant à deux processus à un seul photon, alors que la probabilité w_2 exprime une transition correspondant à un seul processus à deux photons. Ces probabilités reflètent bien la différence entre les transitions réelles et les transitions virtuelles.

Nous avons souligné plus haut que les processus à plusieurs photons et les transitions virtuelles doivent être considérés comme des processus « uniques, indivisibles dans le temps ». On peut se demander si cela signifie que ces processus peuvent être interprétés en tant que processus instantanés. Les conceptions philosophiques modernes concernant la durée du temps permettent de répondre par l'affirmative à cette question. Le fait est que la notion d'« instant » est loin d'être réduite à celle de localisation temporelle; l'« instant » peut aussi avoir un contenu « global » ou « intégral ». C'est pourquoi on utilise le terme de « durée non divisée » introduit pour la première fois par les psychologues et

comportant au début un caractère subjectif. Les transitions virtuelles peuvent servir d'excellent exemple pour illustrer l'existence d'une « durée non divisée » objective.

Processus à deux photons. La figure 2.2. représente schématiquement quatre processus à deux photons. Le processus représenté sur la figure 2.2, *a* est une absorption à deux photons : l'électron passe

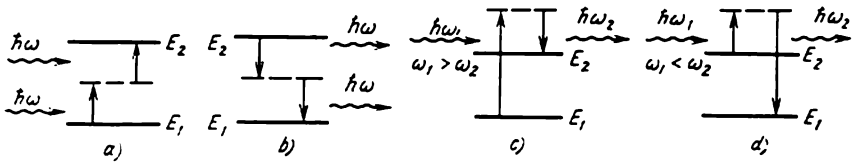


Fig. 2.2

du niveau *1* au niveau *2* ; les transitions dans le champ de rayonnement : la destruction de deux photons. Dans ces conditions

$$2\hbar\omega = E_2 - E_1. \tag{2.2.4}$$

Ici et plus loin, les niveaux virtuels sont figurés en traits interrompus. Les états virtuels n'étant pas astreints à la condition de conservation de l'énergie, la position des traits interrompus sur la figure doit être considérée en un certain sens comme conventionnelle.

Le processus schématisé par la figure 2.2, *b* est une émission à deux photons : l'électron passe du niveau *2* au niveau *1* ; les transitions dans le champ de rayonnement comportent l'émission de deux photons d'énergie $\hbar\omega$ déterminée par la relation (2.2.4).

Le processus de la figure 2.2, *c* est une diffusion Raman (composante Stokes) : l'électron passe du niveau *1* au niveau *2* ; les transitions dans le champ de rayonnement : l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega_1$ (de façon que $\hbar\omega_1 > E_2 - E_1$) et l'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega_2$. Etant donné la condition de conservation de l'énergie

$$\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 = E_2 - E_1. \tag{2.2.5}$$

Il est facile de voir que dans le processus de diffusion considéré ici la pulsation de la lumière diminue ($\omega_2 < \omega_1$).

Le processus de la figure 2.2, *d* est une diffusion Raman (composante anti-Stokes) : l'électron passe du niveau *2* au niveau *1* ; les transitions dans le champ de rayonnement : un photon d'énergie $\hbar\omega_1$ est absorbé et un photon d'énergie $\hbar\omega_2$ est émis (dans ces conditions $\hbar\omega_2 > E_2 - E_1$). En vertu de la condition de conservation de l'énergie on a

$$\hbar\omega_2 - \hbar\omega_1 = E_2 - E_1. \tag{2.2.6}$$

Dans ce dernier processus de diffusion la pulsation de la lumière augmente.

Si les processus d'absorption et d'émission de la lumière sont au premier ordre des processus à un seul photon (les processus d'absorption et d'émission de la lumière à deux photons sont moins probables; ce sont des processus du deuxième ordre de petitesse), les processus de diffusion de la lumière sont au premier ordre des processus à deux photons. Soulignons que dans la théorie quantique la diffusion de la lumière est décrite comme un processus au cours duquel certains photons (correspondant au rayonnement avant la diffusion) sont absorbés alors que d'autres (correspondant au rayonnement après la diffusion) sont émis. Soulignons enfin, qu'ici et partout plus loin, les transitions s'effectuant dans le champ de rayonnement et liées à la production de photons peuvent être aussi bien spontanées que stimulées. Cela permet par exemple de parler d'une diffusion Raman aussi bien spontanée que stimulée. S'agissant d'une diffusion stimulée l'énergie des photons qui stimulent le processus de diffusion est rigoureusement déterminée par l'énergie $\hbar\omega_1$ des photons avant la diffusion et par la différence des niveaux énergétiques de l'électron $E_2 - E_1$. D'une manière concrète: l'énergie des photons « stimulants » est égale à $\hbar\omega_1 - (E_2 - E_1)$ dans le cas de la figure 2.2, *c* et à $\hbar\omega_1 + (E_2 - E_1)$ dans le cas de la figure 2.2, *d* [ce qui résulte immédiatement des relations (2.2.5) et (2.2.6)].

Processus à trois photons. La figure 2.3 représente schématiquement six processus différents à trois photons.

Le processus de la figure 2.3, *a* est une absorption à trois photons: l'électron passe du niveau *1* au niveau *2*; les transitions dans le champ de rayonnement: l'absorption de trois photons d'énergie $\hbar\omega$. En vertu de la condition de conservation de l'énergie

$$3\hbar\omega = E_2 - E_1. \tag{2.2.7}$$

Le processus de la figure 2.3, *b* est une émission à trois photons: l'électron passe du niveau *2* au niveau *1*; les transitions dans le champ de rayonnement: la production de trois photons d'énergie $\hbar\omega$ définie par la relation (2.2.7).

Le processus de la figure 2.3, *c* est un processus à trois photons au cours duquel la diffusion, par l'électron, des rayonnements de pulsations ω_1 et ω_2 fait apparaître un rayonnement de pulsation ω_3. L'électron passe du niveau *1* au niveau *2*; les transitions dans le champ de rayonnement: l'absorption de deux photons (d'énergies $\hbar\omega_1$ et $\hbar\omega_2$) et l'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega_3$. Etant donné la condition de conservation de l'énergie

$$\hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 - \hbar\omega_3 = E_2 - E_1. \tag{2.2.8}$$

Si $\omega_2 = \omega_1$, on a un processus de diffusion Raman à trois photons: la diffusion Stokes pour $\omega_1 > \omega_3$ et la diffusion anti-Stokes pour $\omega_1 < \omega_3$.

Le processus de la figure 2.3, *d* est un processus à trois photons dans lequel la diffusion, par l'électron, d'un rayonnement de pulsation ω_1 a pour effet de provoquer les émissions de rayonnements de pulsations ω_2 et ω_3. L'électron passe du niveau *1* au niveau *2*; les transitions dans le champ de rayonnement : l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega_1$ et l'émission de deux photons d'énergies $\hbar\omega_2$ et $\hbar\omega_3$. En vertu de la condition de conservation de l'énergie

$$\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - \hbar\omega_3 = E_2 - E_1. \qquad (2.2.9)$$

Si $\omega_2 = \omega_3$, on est en présence d'une diffusion Raman à trois photons (diffusion Stokes).

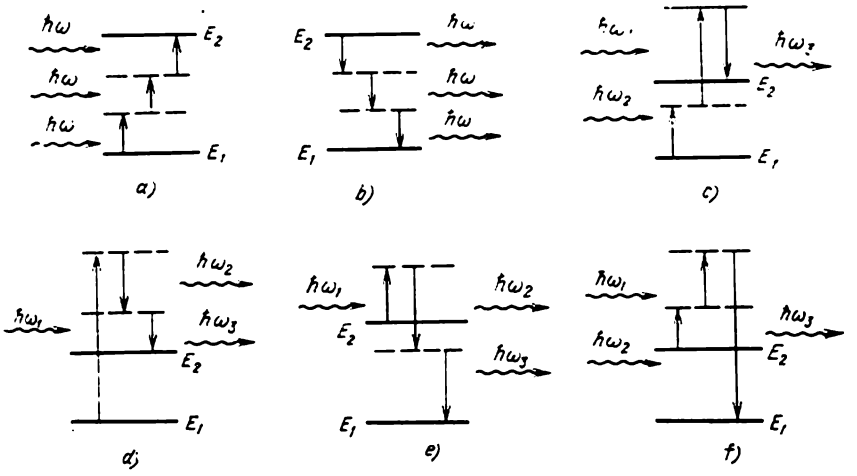


Fig. 2.3

Les processus des figures 2.3, *e* et *f* sont analogues à ceux schématisés par les figures 2.3, *d* et *c*, à cette différence près que l'électron passe ici du niveau *2* au niveau *1*.

Processus cohérents à plusieurs photons. Il convient d'examiner séparément les processus à plusieurs photons dits cohérents. Dans ces processus, l'état du système quantique ne subit pas de changements, les transitions ne s'effectuent que dans le champ de rayonnement.

La figure 2.4 représente schématiquement un processus cohérent à deux photons. Puisque l'état de l'électron reste inchangé, la figure montre un seul niveau énergétique (le niveau *1*). Les transitions dans

le champ de rayonnement consistent en ce qu'un photon est absorbé et un autre est émis. L'énergie des deux photons est identique; les photons diffèrent l'un de l'autre par d'autres paramètres (sens de mouvement, polarisation).

Le processus qui vient d'être examiné est un processus de diffusion élastique (diffusion de Rayleigh) de la lumière. Il convient de souligner sa structure à deux photons : il est incorrect de supposer que la diffusion élastique ne fait que modifier le sens de mouvement

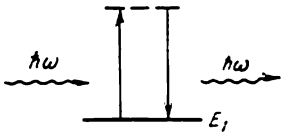


Fig. 2.4

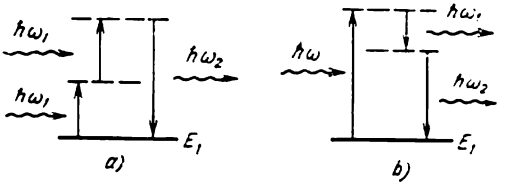


Fig. 2.5

du photon; en réalité, ce processus comporte l'absorption d'un photon ayant un certain sens de mouvement et l'émission d'un autre photon ayant un autre sens de mouvement.

La figure 2.5 représente schématiquement deux processus cohérents à trois photons.

Le processus de la figure 2.5, *a* est la génération du deuxième harmonique, c'est-à-dire la transformation d'un rayonnement monochromatique initial en un rayonnement d'une pulsation deux fois plus grande que la pulsation initiale. Les transitions dans le champ de rayonnement comportent l'absorption de deux photons d'énergies $\hbar\omega_1$ et l'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega_2$. En vertu de la condition de conservation de l'énergie

$$2\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2. \tag{2.2.10}$$

Ce processus satisfait non seulement à la condition de conservation de l'énergie mais aussi à celle de conservation de l'impulsion pour les photons :

$$2\hbar\mathbf{k}_1 = \hbar\mathbf{k}_2. \tag{2.2.11}$$

Le processus représenté sur la figure 2.5, *b* est celui de la génération paramétrique de la lumière, c'est-à-dire le processus de transformation d'un rayonnement monochromatique de pulsation ω en deux rayonnements de pulsations ω_1 et $\omega_2 = \omega - \omega_1$. Les transitions dans le champ de rayonnement comportent l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ et l'émission de deux photons d'énergies $\hbar\omega_1$ et $\hbar\omega_2$. Selon la condition de conservation de l'énergie

$$\hbar\omega = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2. \tag{2.2.12}$$

Les photons satisfont également à la condition de conservation de l'impulsion :

$$\hbar \mathbf{k} = \hbar \mathbf{k}_1 + \hbar \mathbf{k}_2. \qquad (2.2.13)$$

Soulignons que dans le cas des processus cohérents l'état du système quantique ne subit pas de modifications et que les expressions pour les conditions de conservation de l'énergie et de l'impulsion ne font intervenir que les caractéristiques des photons ; la structure des niveaux du système quantique est sans importance. A ce propos, on pourrait supposer que dans l'étude des processus cohérents le système quantique ne joue en général aucun rôle. Pourtant une telle supposition ne saurait être justifiée. En l'absence de systèmes quantiques, ni la « division » du photon initial en deux nouveaux photons, ni le « collage » de deux photons de départ en un seul nouveau photon ne peuvent se produire en principe parce que, comme il a été dit précédemment, les photons n'interagissent pas directement l'un avec l'autre. Le processus de « décomposition » d'un photon en deux nouveaux photons est en réalité un processus de destruction du photon initial (qui est absorbé par le système quantique) et de production de nouveaux photons (qui sont émis par le système quantique). Il n'est pas étonnant que les intensités des processus cohérents dépendent des propriétés des systèmes quantiques en interaction avec le rayonnement optique.

Tableau 1

Processus	A un seul photon	A deux photons	A trois photons	A quatre photons
Absorption de lumière	Au premier ordre	Au deuxième ordre	Au troisième ordre	Au quatrième ordre
Emission de lumière	Au premier ordre	Au deuxième ordre	Au troisième ordre	Au quatrième ordre
Diffusion de lumière		Au premier ordre	Au deuxième ordre	Au troisième ordre
Génération paramétrique			Au premier ordre	Au deuxième ordre
Génération des harmoniques			Au premier ordre	Au deuxième ordre

Multiplicité des photons dans les processus d'interaction aux différents ordres. On a déjà fait observer que l'absorption et l'émission de rayonnement sont des processus à un seul photon au premier ordre, des processus à deux photons au deuxième ordre, etc. L'accroissement de l'ordre implique une croissance de l'ordre de petitesse de la probabilité du processus d'interaction correspondant. Certes, tous les processus d'interaction sont surtout considérés au premier ordre, et ce n'est que dans le cas où pour une raison ou pour une autre, un processus donné est au premier ordre « interdit » qu'on passe à son examen au deuxième ordre. La croissance de l'ordre est toujours liée à la croissance de la multiplicité photonique du processus. Les ordres des divers processus d'interaction et les multiplicités des photons correspondantes sont indiqués dans le *Tableau 1*.

2.3. Transitions quantiques

Pour pouvoir passer de la description qualitative des processus d'interaction entre le rayonnement et les systèmes quantiques que nous avons donnée plus haut à une description quantitative plus complète, il est nécessaire d'avoir recours à la théorie quantique des perturbations non stationnaires. C'est en partant de cette théorie qu'on étudie les probabilités de transitions quantiques.

Transitions quantiques et principe de superposition des états. Soit un système quantique se trouvant au départ à un état stationnaire Ψ_n d'énergie E_n :

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) \exp(-iE_n t/\hbar). \tag{2.3.1}$$

Dans cette relation, x désigne l'ensemble des coordonnées spatiales du microsystème. La fonction $\Psi_n(x, t)$ satisfait à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_n = H_0 \Psi_n, \tag{2.3.2}$$

où H_0 est l'hamiltonien du système quantique considéré.

Supposons qu'à l'instant $t = 0$ soit « appliquée » et à l'instatn $t = \tau$ soit « supprimée » une action extérieure quelconque (une perturbation). L'état du microsystème « perturbé » sera décrit par la fonction d'onde $\Phi_n(x, t)$. Soulignons que l'indice n ne fixe plus un niveau énergétique, il indique seulement l'évolution antérieure : l'état perturbé considéré provient du n-ième état « non perturbé ». L'absence de niveaux d'énergie déterminée du microsystème perturbé s'explique par le fait que le système se trouve ou « vit » dans l'état excité pendant une durée de vie finie τ, de sorte qu'en vertu de la relation d'incertitude on a $\Delta E \tau \gtrsim \hbar$. La fonction $\Phi_n(x, t)$ satis-

fait à l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi_n = (H_0 + H'(t)) \Phi_n, \tag{2.3.3}$$

où $H'(t)$ est une contribution à l'hamiltonien H_0 du microsystème due à la perturbation.

Lorsque la perturbation est supprimée, la structure initiale des niveaux énergétiques se rétablit; pourtant, si le microsystème se trouvait auparavant au n-ième niveau (état Ψ_n), il peut en principe occuper maintenant un autre niveau, par exemple le m-ième niveau (état Ψ_m). Dans ce cas on dit que la perturbation $H'(t)$ a conditionné la transition quantique du microsystème du n-ième état stationnaire au m-ième état stationnaire (la transition $n \to m$).

Pour déterminer la probabilité de transition quantique il faut utiliser le principe de superposition des états. En vertu de ce principe, l'état perturbé Φ_n peut être représenté par la superposition des états non perturbés :

$$\Phi_n(x, t) = \sum_k a_{nk}(t) \Psi_k(x, t), \tag{2.3.4}$$

$|a_{nk}|^2$ étant la probabilité pour que les mesures de l'énergie à l'état Φ_n donnent une valeur E_k correspondant à l'état stationnaire Ψ_ks Suivant la relation (2.3.4), à l'état Φ_n sont en principe possible-toutes les énergies qui sont réalisées dans différents états stationnaires Ψ_k. La probabilité de trouver le microsystème, après la suppression de la perturbation, justement dans le m-ième état stationnaire, sera d'autant plus grande que la représentation de l'état Ψ_m dans la superposition (2.3.4) est plus forte. Puisque la mesure d'une telle représentation est déterminée par la quantité $|a_{nm}|^2$, il est évident que c'est cette quantité qui doit être choisie en qualité de probabilité indiquée.

Observons que le principe de superposition des états traduit l'effet d'interférence quantique qui a été examiné au § 1.8. En effet, la relation (2.3.4) n'est rien d'autre que la somme des amplitudes des probabilités ou des fonctions d'onde prises avec les facteurs de pondération correspondants. La signification physique de la relation (2.3.4) est pratiquement la même que celle de la relation (1.8.3).

Ainsi, la probabilité pour que le microsystème qui était initialement dans l'état Ψ_n, se trouve dans l'état Ψ_m lorsque la perturbation a pris fin (la probabilité de la transition $n \to m$), est donnée par l'expression

$$W_{nm} = |a_{nm}(\tau)|^2, \tag{2.3.5}$$

où τ est la durée d'action de la perturbation.

Proposons-nous de trouver le système d'équations auquel satisfont les fonctions $a_{nk}(t)$. A cet effet, portons la superposition (2.3.4) dans

(2.3.3) et tenons compte de (2.3.2). Il vient

$$i\hbar \sum_k \frac{da_{nk}}{dt} \Psi_k = \sum_k a_{nk} H' \Psi_k. \tag{2.3.6}$$

Multiplions les deux membres de (2.3.6) à gauche par Ψ_m^* et intégrons sur les coordonnées spatiales:

$$i\hbar \sum_k \frac{da_{nk}}{dt} \int \Psi_m^* \Psi_k \, dx = \sum_k a_{nk} \int \Psi_m^* H' \Psi_k \, dx.$$

Puisque $\int \Psi_m^* \Psi_k \, dx = \delta_{mk}$ ($\delta_{mk} = 1$ si $m = k$; $\delta_{mk} = 0$ si $m \neq k$), on a donc

$$i\hbar \frac{da_{nm}}{dt} = \sum_k a_{nk} \int \Psi_m^* H' \Psi_k \, dx. \tag{2.3.7}$$

Ensuite, représentons

$$\int \Psi_m^* H' \Psi_k \, dx = \exp(i\omega_{mk} t) \langle m \mid H' \mid k \rangle, \tag{2.3.8}$$

où

$$\omega_{mk} = (E_m - E_k)/\hbar. \tag{2.3.9}$$

La quantité $\langle m \mid H' \mid k \rangle = \int \psi_m^* H' \psi_k \, dx$ s'appelle élément de matrice de l'opérateur de perturbation. Compte tenu de (2.3.8), l'expression (2.3.7) prend la forme définitive suivante:

$$\frac{da_{nm}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \sum_k a_{nk} \langle m | H' | k \rangle \exp(i\omega_{mk} t). \tag{2.3.10}$$

Application de la méthode des perturbations au calcul des probabilités de transitions. Si la perturbation est suffisamment faible, le système d'équations (2.3.10) est résolu de façon approchée à l'aide de la méthode des perturbations. La petitesse de la perturbation permet de représenter la fonction Φ_n sous la forme

$$\Phi_n = \Psi_n + \Lambda, \tag{2.3.11}$$

où Λ est une contribution relativement petite à la fonction initiale non perturbée Ψ_n. Conformément à (2.3.11), représentons les fonctions $a_{nk}(t)$ intervenant dans la superposition (2.3.4) sous la forme

$$a_{nk}(t) = \delta_{nk} + [a_{nk}^{(1)}(t) + a_{nk}^{(2)}(t) + \ldots]. \tag{2.3.12}$$

Il n'est pas difficile de voir que $\Lambda = \sum_k [a_{nk}^{(1)} + a_{nk}^{(2)} + \ldots] \Psi_k(x, t)$. Selon la relation (2.3.12), la quantité Λ se divise à son tour en contributions de différents ordres de petitesse: les $a_{nk}^{(1)}$ présentent le même ordre de petitesse que celui de la perturbation H';

les $a_{nk}^{(2)}$ sont quadratiques en perturbation, etc. En introduisant (2.3.12) dans (2.3.10) on obtient

$$\frac{da_{nm}^{(1)}}{dt}+\frac{da_{nm}^{(2)}}{dt}+\frac{da_{nm}^{(3)}}{dt}+\ldots=$$
$$=-\frac{i}{\hbar}\sum_k(\delta_{nk}+a_{nk}^{(1)}+a_{nk}^{(2)}+\ldots)\langle m|H'|k\rangle\exp(i\omega_{mk}t). \quad (2.3.13)$$

Récrivons (2.3.13) en y conservant seulement les termes du premier ordre de petitesse en perturbation :

$$\frac{da_{nm}^{(1)}}{dt}=-\frac{i}{\hbar}\langle m|H'|n\rangle\exp(i\omega_{mn}t). \quad (2.3.14)$$

C'est l'expression approchée des fonctions a_{nm} obtenue au premier ordre de la méthode des perturbations.

Si $\langle m \mid H' \mid n\rangle = 0$, on utilise dans ce cas une expression approchée au deuxième ordre de la méthode des perturbations. On l'obtient à partir de (2.3.13), en conservant les termes du deuxième ordre de petitesse :

$$\frac{da_{nm}^{(2)}}{dt}=-\frac{i}{\hbar}\sum_k a_{nk}^{(1)}\langle m|H'|k\rangle\exp(i\omega_{mk}t). \quad (2.3.15)$$

Si besoin est, on peut obtenir à partir de (2.3.13) des expressions approchées correspondantes pour les grandeurs des troisième, quatrième, etc., ordres de petitesse en perturbation. C'est ainsi par exemple qu'au troisième ordre de la méthode des perturbations on obtient

$$\frac{da_{nm}^{(3)}}{dt}=-\frac{i}{\hbar}\sum_k a_{nk}^{(2)}\langle m|H'|k\rangle\exp(i\omega_{mk}t). \quad (2.3.16)$$

On voit donc qu'en conservant dans l'expression rigoureuse (2.3.13) les termes d'un ordre de petitesse déterminé, on peut obtenir chaque fois une équation approchée pour les fonctions $a_{nk}(t)$ correspondant à l'ordre de petitesse choisi. En résolvant ces équations et en utilisant la relation (2.3.5), on peut calculer la probabilité de transition à l'ordre correspondant de la méthode des perturbations.

Au premier ordre de la méthode des perturbations, en partant de (2.3.14), on trouve

$$W_{nm}^{(1)}=|a_{nm}^{(1)}(\tau)|^2=\frac{1}{\hbar^2}\left|\int_0^\tau\langle m|H'(t)\,n\rangle\exp(i\omega_{mn}t)\,dt\right|^2. \quad (2.3.17)$$

Au deuxième ordre de la méthode des perturbations, en partant de (2.3.15), on obtient

$$W_{nm}^{(2)} = |a_{nm}^{(2)}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}\left|\sum_k \int_0^\tau a_{nk}^{(1)}(t)\langle m|H'(t)|k\rangle \exp(i\omega_{mk}t)\,dt\right|^2. \tag{2.3.18}$$

La probabilité $W_{nm}^{(2)}$ est utilisée dans les cas où $W_{nm}^{(1)} = 0$ ou, autrement dit, lorsque, à l'approximation du premier ordre, la transition est interdite.

La somme sur k intervenant dans (2.3.18) est une somme étendue aux états intermédiaires virtuels. La structure de l'expression (2.3.18) reflète bien la spécificité des états virtuels qui a été mise en évidence au § 2.2. Il importe d'observer à ce propos qu'on fait ici la somme des fonctions d'onde et non pas des probabilités elles-mêmes, comme on devrait le faire, si les états intermédiaires étaient réels et non pas virtuels.

Cas d'une perturbation harmonique considéré en première approximation. Examinons le cas important de la perturbation harmonique:

$$H'(t) = \begin{cases} 0, & t<0, \\ h(e^{-i\omega t}+e^{i\omega t}), & t\geqslant 0, \end{cases} \tag{2.3.19}$$

où l'opérateur h est indépendant du temps.

Au premier ordre de la méthode des perturbations, en introduisant (2.3.19) dans (2.3.17), on obtient

$$W_{nm}^{(1)} = |a_{nm}^{(1)}(\tau)|^2 = \frac{1}{\hbar^2}|\langle m|h|n\rangle|^2 \times$$
$$\times\left|\frac{\exp[i(\omega_{mn}-\omega)\tau]-1}{\omega_{mn}-\omega} + \frac{\exp[i(\omega_{mn}+\omega)\tau]-1}{\omega_{mn}+\omega}\right|^2. \tag{2.3.20}$$

Il résulte de (2.3.20) que la probabilité de transition augmente lorsque $\omega \approx \omega_{mn}$ $(E_m \approx E_n + \hbar\omega)$ et lorsque $\omega \approx -\omega_{mn}$ $(E_m \approx \approx E_n - \hbar\omega)$. Dans le premier cas, le microsystème passe à des niveaux plus élevés et dans le second cas à des niveaux plus bas. Si la perturbation harmonique est due à un rayonnement optique, le premier cas correspond à l'absorption et le second à l'émission stimulée de la lumière.

Bornons-nous maintenant au cas où le microsystème passe à des niveaux plus élevés, c'est-à-dire au cas de l'absorption, et considérons la probabilité de transition par unité de temps. Dès lors, la relation (2.3.20) doit être remplacée par la relation

$$w_{nm}^{(1)} = \frac{W_{nm}^{(1)}}{\tau} = \frac{|\langle m|h|n\rangle|^2}{\hbar^2\tau}\left|\frac{\exp[i(\omega_{mn}-\omega)\tau]-1}{\omega_{mn}-\omega}\right|^2 =$$
$$= \frac{\pi}{\hbar^2}|\langle m|h|n\rangle|^2 f(\alpha, \tau) \tag{2.3.21}$$

dans laquelle

$$f(\alpha, \tau) = \sin^2(\alpha, \tau)/\pi\alpha^2\tau, \tag{2.3.22}$$

$$\alpha = (\omega_{mn} - \omega)/2. \tag{2.3.23}$$

La fonction $f(\alpha, t)$ est représentée sur la figure 2.6. L'examen de la figure montre que cette fonction est non nulle seulement dans le voisinage de $\alpha = 0$, dans les limites d'une région dont les dimensions sont approximativement égales à τ^{-1} ($\Delta\alpha \approx 1/\tau$). Cela signifie que l'énergie des états finaux auxquels la transition est probable sous l'action de la perturbation harmonique considérée, se trouve indéterminée et que $\Delta E_m \approx \hbar\Delta\alpha \approx \hbar/\tau$. En d'autres termes, au bout du temps τ d'action de la perturbation harmonique le microsystème qui se trouvait primitivement au niveau E_n peut se trouver avec une probabilité suffisante dans l'un des états d'énergie

$$E_m = E_n + \hbar\omega + \Delta E_m \approx E_n + \hbar\omega + \hbar/\tau. \tag{2.3.24}$$

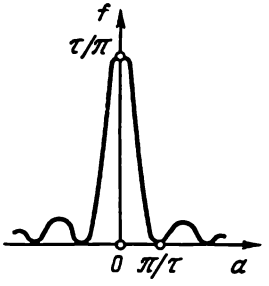


Fig. 2.6

L'indétermination ΔE_m est d'autant plus grande que le temps τ est plus petit, c'est-à-dire que la durée de « vie » du microsystème dans l'état perturbé est plus faible, ce qui est en plein accord avec la relation d'incertitude temps-énergie.

Les remarques qui viennent d'être faites ont évidemment un sens seulement dans le cas où les états énergétiques existent effectivement dans l'intervalle des valeurs de ΔE_m indiqué plus haut. Tout d'abord, elles prennent tout leur sens lorsqu'on examine les transitions d'un spectre discret à un spectre continu. Pourtant, elles peuvent s'appliquer aussi aux transitions dans le spectre discret, si l'on tient compte du fait que tout niveau énergétique réel (et en particulier le niveau final E_m) est « étalé », c'est-à-dire présente une certaine largeur effective Δ. Dans ce dernier cas il est nécessaire que la relation $\hbar/\tau \leqslant \Delta$ soit vérifiée.

Augmentons le temps τ. A la limite $\tau \to \infty$, on a

$$\Delta E_m \to 0, \quad \sin^2(\alpha\tau)/\pi\alpha^2\tau \to \delta(\alpha), \tag{2.3.25}$$

où $\delta(\alpha)$ est la fonction delta de Dirac. Dans ce cas, nous obtenons pour la probabilité de transition à l'état d'énergie déterminée E_m l'expression suivante:

$$\tilde{w}_{nm}^{(1)} = \frac{\pi}{h^2}|\langle m|h|n\rangle|^2\delta(\alpha) = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle m|h|n\rangle|^2\delta(E_m - E_n - \hbar\omega). \tag{2.3.26}$$

L'expression (2.3.26) permet de passer sans difficulté au cas général lorsque τ a une valeur finie. A cet effet, il faut introduire la fonction $\varphi(E)$ de densité des états finaux. La quantité $\varphi(E)\,dE$ exprime le nombre d'états du microsystème dont l'énergie se situe dans l'intervalle de E à $E + dE$. La probabilité de transition de l'état d'énergie E_n à un certain état où l'énergie est comprise entre E_m et $E_m + dE_m$ peut être représentée sous la forme

$$dw_{nm}^{(1)} = \widetilde{w}_{nm}^{(1)} \varphi(E_m)\, dE_m. \tag{2.3.27}$$

En introduisant (2.3.26) dans (2.3.27), on obtient

$$dw_{nm}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|h|n\rangle|^2 \delta(E_m - E_n - \hbar\omega)\, \varphi(E_m)\, dE_m. \tag{2.3.28}$$

Pour trouver la probabilité complète de transition du niveau E_n au spectre continu ou à un niveau final « étalé », il convient d'intégrer l'expression (2.3.28) par rapport à E_m :

$$w_{nm}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m|h|n\rangle|^2 \varphi(E_n + \hbar\omega). \tag{2.3.29}$$

Ainsi, la probabilité de transition est déterminée par le carré du module de l'élément de matrice de l'opérateur perturbation et par la densité des états finaux du microsystème.

Densité des états finaux du microsystème. Considérons les trois cas suivants :

Premier cas. Les états finaux sont les états d'un électron libre ; ils se caractérisent par un spectre énergétique continu. Si p est l'impulsion de l'électron, la grandeur $k = p/\hbar$ peut être considérée comme un vecteur d'onde de l'onde électronique de de Broglie. En examinant l'espace k de l'électron par analogie avec l'espace k du photon, nous utiliserons les résultats obtenus au § 1.3. Dès lors, on trouve

$$\varphi(E)\, dE = 2\, \frac{4\pi k^2\, dk}{8\pi^3/V}. \tag{2.3.30}$$

Remarquons que dans le cas des photons le multiplicateur 2 tenait compte du nombre de polarisations; maintenant il tient compte du nombre d'états de spin de l'électron. A l'électron libre est applicable la relation classique $E = p^2/2m$; par conséquent, $E = (\hbar k)^2/2m$. Dès lors on a

$$k(E) = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}, \quad dk = \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar\sqrt{E}}\, dE. \tag{2.3.31}$$

En portant (2.3.31) dans (2.3.30), on obtient

$$\varphi(E) = 4\pi V (2m)^{3/2} \sqrt{E}/(2\pi\hbar)^3. \tag{2.3.32}$$

Deuxième cas. Les états finaux sont les états d'un microsystème constitué par un électron lié et un photon émis; ces états se caractérisent eux aussi par un spectre continu parce que l'énergie du photon peut varier de façon continue. Dans ce cas, la densité des états du microsystème est déterminée par la densité des états du photon; de ce fait, la fonction $\varphi(E)$ coïncide, au remplacement de l'énergie par la pulsation près, avec le nombre d'ondes (d'oscillateurs) $g(\omega)$ par intervalle de fréquence unité, que nous avons examiné au § 1.3:

$$\varphi(E) = g(\omega)\frac{d\omega}{dE}. \tag{2.3.33}$$

Puisque $E = \hbar\omega$, on déduit de (2.3.33):

$$\varphi(E) = \hbar^{-1} g(E/\hbar). \tag{2.3.34}$$

Troisième cas. Les états finaux sont les états correspondant au niveau énergétique « étalé » d'un certain système quantique. Dans ce cas, la fonction $\varphi(E)$ décrit la forme de la raie spectrale correspondant au niveau considéré.

Sur les conditions d'applicabilité de la méthode des perturbations. Supposons que l'état final (de même que l'état initial) soit discontinu, c'est-à-dire qu'il se caractérise par une énergie E_m bien déterminée, et que la pulsation de la perturbation harmonique satisfasse à la condition $\omega = (E_m - E_n)/\hbar$ (cas dit de résonance). Dans cette hypothèse, $\alpha = 0$ et, par voie de conséquence, $f(\alpha, \tau) = \tau/\pi$. En tenant compte de ce fait, on tire de (2.3.21)

$$w_{nm}^{(1)} = (\tau/\hbar^2)\,|\langle m \mid h \mid n\rangle|^2. \tag{2.3.35}$$

La probabilité de transition (2.3.35) augmente avec τ ou, pour des τ suffisamment grands, elle peut devenir aussi grande que l'on veut. Pourtant, l'application de la méthode des perturbations exige que la grandeur $|a_{nm}^{(1)}|^2$ et, par conséquent, la probabilité de transition soient suffisamment petites. Il s'ensuit que le cas de résonance indiqué plus haut ne peut pas être étudié dans le cadre de la méthode des perturbations; les problèmes de ce type doivent être résolus d'une façon exacte et non approchée.

Les problèmes liés aux possibilités d'application de la méthode des perturbations ne se posent pas avec une telle acuité si, au lieu d'un état final discret, on considère un spectre continu ou un niveau suffisamment étalé. Dans ce dernier cas, il devient physiquement réel de considérer la probabilité non pas de la transition $n \to m$ (parce qu'il est absurde de poser la question d'une probabilité de passage à un état énergétique déterminé quelconque parmi un ensemble continu d'états) mais bien de la transition $n \to (m \div m + \Delta m)$. En d'autres termes, on considère maintenant la probabilité de transition vers un certain intervalle Δm d'états finaux. Vu cette circonstance, pour que la méthode des perturbations puisse être appliquée, il faut assurer dans ce cas la petitesse non pas de la grandeur $|a_{nm}^{(1)}|^2$ elle-même mais de son intégrale prise sur l'intervalle d'états finaux considéré:

$$\int_{\Delta m} |a_{nm}^{(1)}|^2\, dm \ll 1. \tag{2.3.36}$$

La fonction $f(\alpha, \tau)$ figurant dans l'expression (2.3.21) possède la propriété $\int_{-\infty}^{\infty} f(\alpha, \tau)\, d\alpha = 1$. Comme il est visible sur la figure 2.6, cette relation exacte peut être remplacée par une relation approchée $\int_{-\pi/\tau}^{\pi/\tau} f(\alpha, \tau)\, d\alpha \approx 1$. Il en résulte que si le « flou » Δm des états finaux est tel que l'indétermination $\Delta\alpha$ correspondant à ce « flou » se trouve non inférieur à π/τ, la condition (2.3.36) d'applicabilité de la méthode des perturbations peut être bien satisfaite (à condition bien sûr que l'élément de matrice $\langle m \mid h \mid n \rangle$ soit petit).

En reprenant, à l'occasion des remarques faites, les expressions obtenues auparavant, il y a lieu de remarquer que ce n'est pas la formule (2.3.26) contenant la fonction δ qui a une signification physique directe mais bien la formule (2.3.29) obtenue à partir de (2.3.26) par intégration sur des états finaux.

Perturbation harmonique examinée dans des approximations d'ordres supérieurs. En utilisant les expressions obtenues plus haut pour $\frac{d}{dt}a_{nm}^{(2)}$ et $\frac{d}{dt}a_{nm}^{(3)}$, on peut déterminer pour la perturbation harmonique (2.3.19) les probabilités de transitions aux deuxième et troisième ordres de la méthode des perturbations. Pour simplifier, nous indiquerons ci-dessous, sans démonstration, les résultats finaux qui doivent être considérés comme étant analogues au résultat (2.3.29) obtenu au premier ordre de la méthode des perturbations.

Au deuxième ordre de la méthode des perturbations, la probabilité de transition par unité de temps a pour expression

$$w_{nm}^{(2)} = \frac{2\pi}{h} \left| \sum_k \frac{\langle m \mid h \mid k \rangle \langle k \mid h \mid n \rangle}{E_n - E_k} \right|^2 \varphi(E_m). \qquad (2.3.37)$$

Au troisième ordre de la méthode des perturbations, la probabilité de transition par unité de temps s'exprime par

$$w_{nm}^{(3)} = \frac{2\pi}{h} \left| \sum_k \sum_{k'} \frac{\langle m \mid h \mid k' \rangle \langle k' \mid h \mid k \rangle \langle k \mid h \mid n \rangle}{(E_n - E_k)(E_n - E_{k'})} \right|^2 \varphi(E_m). \qquad (2.3.38)$$

Remarquons une fois de plus que les sommes sur k et k' intervenant dans les expressions (2.3.37) et (2.3.38) correspondent à la sommation portant sur les états intermédiaires virtuels du microsystème.

2.4. Hamiltonien d'interaction d'un rayonnement avec un électron. Structure des éléments de matrices

Hamiltonien d'interaction d'un rayonnement avec un électron. On considérera un système « électron lié + champ de rayonnement ». Lorsqu'il n'y a pas d'interaction entre l'électron et le rayonnement,

ce système est décrit par un hamiltonien « non perturbé »

$$H_0 = p^2/2m + U + H_\gamma, \tag{2.4.1}$$

où $p^2/2m + U$ est l'hamiltonien de l'électron lié, U l'opérateur d'énergie potentielle de l'électron dans le champ de l'atome, H_γ l'hamiltonien de rayonnement dans le vide. Lorsqu'il y a interaction entre l'électron et le rayonnement, le système est décrit par un hamiltonien « perturbé »

$$H = \left(\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2/2m + U + H_\gamma, \tag{2.4.2}$$

où $\mathbf{A}$ est l'opérateur du potentiel vecteur décrivant le champ de rayonnement. Remarquons que les potentiels du champ sont choisis de manière à satisfaire aux relations (1.1.11).

Représentons l'hamiltonien H sous la forme

$$H = H_0 + H', \tag{2.4.3}$$

où H' est l'hamiltonien d'interaction jouant le rôle de perturbation. En comparant (2.4.1), (2.4.2) et (2.4.3), on trouve

$$H' = -\frac{e}{2mc}(\mathbf{pA} + \mathbf{Ap}) + \frac{e^2}{2mc^2}A^2. \tag{2.4.4}$$

L'expression (2.4.4) peut être un peu simplifiée si l'on tient compte du fait que

$$\mathbf{Ap} = \mathbf{pA} + i\hbar \operatorname{div} \mathbf{A}. \tag{2.4.5}$$

Puisque $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$, on a

$$H' = -\frac{e}{mc}(\mathbf{pA}) + \frac{e^2}{2mc^2}A^2. \tag{2.4.6}$$

L'hamiltonien (2.4.6) est responsable de tous les processus d'absorption et d'émission (spontanée et stimulée) de photons par l'électron.

Représentation de l'hamiltonien d'interaction par les opérateurs de création et d'annihilation des photons. Suivant les relations (1.3.5) et (1.3.29) mettons l'opérateur $\mathbf{A}$ sous la forme

$$\mathbf{A} = \sum_s (c_s\mathbf{A}_s + c_s^+\mathbf{A}_s^*). \tag{2.4.7}$$

Dans cette expression, s désigne la totalité des indices α et $\mathbf{k}$, c'est-à-dire il fixe une onde monochromatique plane déterminée ou, autrement dit, un état déterminé du photon ; c_s et c_s^+ sont respectivement l'opérateur d'annihilation et l'opérateur de création du photon à l'état s ; les vecteurs $\mathbf{A}_s$ sont donnés par l'expression

$$\mathbf{A}_s = \mathbf{e}_s \sqrt{2\pi c^2\hbar/V\omega_s} \exp(i\mathbf{k}_s\mathbf{r}), \tag{2.4.8}$$

dans laquelle $\mathbf{e}_s$ est le vecteur unitaire de polarisation de la s-ième onde. Le vecteur $\mathbf{r}$ figurant dans (2.4.8) est un rayon vecteur de l'électron ou, plus précisément, l'opérateur de rayon-vecteur examiné dans sa représentation propre (en coordonnées).

L'expression (2.4.8) ne fait pas intervenir le facteur dépendant du temps $\exp(-i\omega_s t)$. On ne devra pas s'en étonner: on utilise plus loin les formules obtenues au § 2.3 pour les transitions sous l'action d'une perturbation harmonique. La variation de l'hamiltonien en fonction du temps est déjà prise en considération dans ces formules de sorte qu'il ne reste qu'à calculer les éléments de matrice $\langle m \mid h \mid n \rangle$ indépendants du temps. Remarquons à ce propos qu'en portant (2.4.7) et (2.4.8) dans (2.4.6) on obtient justement l'opérateur h.

Ainsi, la partie indépendante du temps (l'opérateur h) de l'hamiltonien d'interaction peut être représentée sous la forme

$$h = h_1 + h_2, \tag{2.4.9}$$

où

$$h_1 = -\frac{e}{mc} \sum_s [c_s (\mathbf{p}\mathbf{A}_s) + c_s^+ (\mathbf{p}\mathbf{A}_s^*)], \tag{2.4.10}$$

$$h_2 = \frac{e^2}{2mc^2} \Big[\sum_s (c_s \mathbf{A}_s + c_s^+ \mathbf{A}_s^*) \Big] \Big[\sum_{s'} (c_{s'} \mathbf{A}_{s'} + c_{s'}^+ \mathbf{A}_{s'}^*) \Big] =$$

$$= \frac{e^2}{2mc^2} \sum_s \sum_{s'} [c_s c_{s'} (\mathbf{A}_s \mathbf{A}_{s'}) + c_s c_{s'}^+ (\mathbf{A}_s \mathbf{A}_{s'}^*) + c_s^+ c_{s'}^+ (\mathbf{A}_s^* \mathbf{A}_{s'}^*) +$$

$$+ c_s^+ c_{s'} (\mathbf{A}_s^* \mathbf{A}_{s'})]. \tag{2.4.11}$$

Pour mieux mettre en évidence les opérateurs d'annihilation et de création des photons, récrivons (2.4.10) et (2.4.11) sous la forme

$$h_1 = \sum_s (\alpha_s c_s + \alpha_s^* c_s^+), \tag{2.4.12}$$

$$h_2 = \sum_s \sum_{s'} (\beta_{ss'} c_s c_{s'} + \gamma_{ss'} c_s c_{s'}^+ + \beta_{ss'}^* c_s^+ c_{s'}^+ + \gamma_{ss'}^* c_s^+ c_{s'}). \tag{2.4.13}$$

La signification des notations α_s, $\beta_{ss'}$ et $\gamma_{ss'}$ devient claire si l'on compare les dernières expressions à (2.4.10) et (2.4.11).

Structure des éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction. Les expressions des probabilités de transitions examinées au § 2.3 font intervenir l'élément de matrice de l'hamiltonien d'interaction $\langle m \mid h \mid n \rangle$ où n désigne l'état initial et m l'état final du système. Etant donné que le système que nous considérons ici est constitué par un électron lié et un rayonnement optique, ces indices n et m doivent fixer aussi bien les états de l'électron que ceux du champ de rayonnement. On fixe ces derniers, en déterminant la suite de

nombres d'occupation des différents états photoniques : $N_1, N_2, \ldots$ $\ldots, N_s, \ldots$ (en abrégé $\{N_s\}$). Ainsi au lieu de $\langle m \mid h \mid n\rangle$ on écrira

$$\langle 2, \{N'_s\}|h|1, \{N_s\}\rangle, \tag{2.4.14}$$

où les indices 1 et 2 se rapportent respectivement à l'état initial et à l'état final de l'électron ; $\{N_s\}$ et $\{N'_s\}$ sont les suites de nombres d'occupation des états photoniques qui décrivent respectivement l'état initial et l'état final du champ de rayonnement. Compte tenu des remarques faites plus haut, écrivons les éléments de matrice des opérateurs h_1 et h_2 sous la forme

$$\langle m|h_1|n\rangle = \langle\{N'_s\}|\sum_s (\langle 2|\alpha_s|1\rangle c_s + \langle 2|\alpha_s^*|1\rangle c_s^+)|\{N_s\}\rangle, \tag{2.4.15}$$

$$\langle m|h_2|n\rangle = \langle\{N'_s\}|\sum_s \sum_{s'} (\langle 2|\beta_{ss'}|1\rangle c_s c_{s'} +$$
$$+ \langle 2|\gamma_{ss'}|1\rangle c_s c_{s'}^+ + \langle 2|\beta_{ss'}^*|1\rangle c_s^+ c_{s'}^+ + \langle 2|\gamma_{ss'}^*|1\rangle c_s^+ c_{s'}|\{N_s\}\rangle. \tag{2.4.16}$$

Nous avons explicité ici les éléments de matrice des électrons. Remarquons que par exemple

$$\langle 2|\alpha_s|1\rangle = \int \psi_2^*(x)\,\alpha_s \psi_1(x)\,dx, \tag{2.4.17}$$

où ψ_1 et ψ_2 sont les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final de l'électron respectivement ; l'intégration est faite sur les coordonnées spatiales de l'électron. Dans la suite, pour simplifier l'écriture, les éléments de matrice de l'électron seront notés comme suit :

$$\langle 2|\alpha_s|1\rangle = (\alpha_s)_{21}. \tag{2.4.18}$$

Eléments de matrices des photons. Passons à l'examen des éléments de matrices des photons déterminés par les opérateurs d'annihilation et de création des photons et par les fonctions d'occupation des états photoniques. Utilisons la relation (1.3.30). On peut alors écrire pour l'opérateur c_s :

$$\langle\{N'_s\}|c_s|\{N_s\}\rangle = \langle N_1, \ldots, N_s - 1, \ldots$$
$$\ldots|c_s|N_1, \ldots, N_s, \ldots\rangle = \sqrt{N_s} \tag{2.4.19}$$

Cela signifie que les éléments de matrice non nuls de l'opérateur c_s correspondent à des transitions dans le champ de rayonnement au cours desquelles le nombre de photons à l'état s diminue d'une unité (un photon est absorbé à l'état s).

Pour l'opérateur c_s^+ on peut écrire

$$\langle\{N'_s\}|c_s^+|\{N_s\}\rangle = \langle N_1, \ldots, N_s + 1, \ldots|c_s^+|N_1, \ldots, N_s, \ldots\rangle =$$
$$= \sqrt{N_s + 1}. \tag{2.4.20}$$

Cela signifie que les éléments de matrices non nuls de l'opérateur c_s^+ correspondent à des transitions dans le champ de rayonnement au cours desquelles le nombre de photons à l'état s augmente d'une unité (un photon est émis à l'état s).

Examinons la quantité $\sqrt{N_s+1}$ figurant au second membre de l'expression (2.4.20). Lorsqu'on étudie la probabilité d'une transition quantique, la racine carrée se transforme en une somme N_s+1. Il en résulte que dans l'expression donnant la probabilité de transition qui comporte l'émission d'un photon dans l'état s, le facteur N_s+1 apparaît. Ce facteur divise la probabilité en deux termes dont l'un est proportionnel à N_s et l'autre est indépendant de N_s. Le premier terme exprime la probabilité d'émission stimulée d'un photon à l'état s et le deuxième terme donne la probabilité d'émission spontanée. On voit donc que la présence de deux types d'émission (stimulée et spontanée) est déjà inclue dans une relation aussi fondamentale que la relation (2.4.20). Remarquons que la présence de $\sqrt{N_s}$ dans l'expression (2.4.19) témoigne de la nature stimulée des processus d'absorption des photons.

L'expression (2.4.16) contient quatre produits des opérateurs de création et d'annihilation des photons. Considérons les éléments de matrice de ces produits.

Pour le produit $c_s c_{s'}$ on a

$$\langle\{N'_s\}|c_s c_{s'}|\{N_s\}\rangle = \langle N_1, \ldots, N_s-1, \ldots, N_{s'}-1, \ldots$$
$$\ldots, |c_s c_{s'}|N_1, \ldots, N_s, \ldots, N_{s'}, \ldots\rangle = \sqrt{N_s N_{s'}}. \quad (2.4.21)$$

Les éléments de matrice non nuls de l'opérateur $c_s c_{s'}$ correspondent à des transitions dans le champ de rayonnement qui provoquent l'absorption d'un photon à l'état s et d'un photon à l'état s'.

Pour le produit $c_s^+ c_{s'}^+$:

$$\langle\{N'_s\}|c_s^+ c_{s'}^+|\{N_s\}\rangle = \langle N_1, \ldots, N_s+1, \ldots, N_{s'}+1, \ldots$$
$$\ldots|c_s^+ c_{s'}^+|N_1, \ldots, N_s, \ldots, N_{s'}, \ldots\rangle = \sqrt{(N_s+1)(N_{s'}+1)}. \quad (2.4.22)$$

Les éléments de matrice non nuls de l'opérateur $c_s^+ c_{s'}^+$ correspondent à des transitions dans le champ de rayonnement qui comportent l'émission d'un photon à l'état s et d'un photon à l'état s'.

Pour le produit $c_s c_{s'}^+$:

$$\langle\{N'_s\}|c_s c_{s'}^+|\{N_s\}\rangle = \langle N_1, \ldots, N_s-1, \ldots, N_{s'}+1, \ldots$$
$$\ldots|c_s c_{s'}^+|N_1, \ldots, N_s, \ldots, N_{s'}, \ldots\rangle = \sqrt{N_s(N_{s'}+1)}. \quad (2.4.23)$$

Les éléments de matrice non nuls de l'opérateur $c_s c_{s'}^+$ correspondent à l'émission d'un photon à l'état s' et à l'absorption d'un photon à l'état s. Des remarques analogues peuvent être faites au sujet des éléments de matrice de l'opérateur $c_s^+ c_{s'}$.

En tenant compte de (2.4.21) à (2.4.23) et de (2.4.18), récrivons les éléments de matrice des deux composantes de l'opérateur d'interaction [les expressions (2.4.15) et (2.4.16)] sous la forme

$$\langle m|h_1|n\rangle = \sum_s \left[\sqrt{N_s}\,(\alpha_s)_{21} + \sqrt{N_s+1}\,(\alpha_s^*)_{21}\right], \qquad (2.4.24)$$

$$\langle m|h_2|n\rangle = \sum_s \sum_{s'} \left[\sqrt{N_s N_{s'}}\,(\beta_{ss'})_{21} + \sqrt{N_s(N_{s'}+1)}\,(\gamma_{ss'})_{21} + \right.$$

$$\left. + \sqrt{(N_s+1)(N_{s'}+1)}\,(\beta_{ss'}^*)_{21} + \sqrt{(N_s+1)N_{s'}}\,(\gamma_{ss'}^*)_{21}\right]. \qquad (2.4.25)$$

L'examen des relations (2.4.24) et (2.4.25) montre que le calcul des éléments de matrice des opérateurs h_1 et h_2 exige que l'on dispose, premièrement, de l'information sur l'électron sous forme des éléments de matrice de l'électron $(\alpha_s)_{21}$, $(\beta_{ss'})_{21}$, $(\gamma_{ss'})_{21}$ et, deuxièmement, de l'information sur le champ de rayonnement sous forme des nombres d'occupation N_s.

Hamiltonien d'interaction et processus à différent nombre de photons. En faisant le bilan de l'examen effectué plus haut, observons que les éléments de matrice de l'opérateur h_1 qui représente une superposition linéaire des opérateurs c_s et c_s^+ ne sont pas nuls seulement pour des transitions à un seul photon dans le champ de rayonnement. Cela signifie que l'hamiltonien d'interaction h_1 décrit :

a) à l'approximation du premier ordre de la méthode des perturbations : les processus à un seul photon ; d'après le *Tableau 1*, ce sont l'absorption et l'émission de la lumière au premier ordre ;

b) à l'approximation du deuxième ordre de la méthode des perturbations : les processus à deux photons ; d'après le *Tableau 1* ce sont l'absorption et l'émission de la lumière au deuxième ordre (l'absorption à deux photons et l'émission à deux photons) et la diffusion de lumière au premier ordre ;

c) à l'approximation du troisième ordre de la méthode des perturbations : les processus à trois photons ; d'après le *Tableau 1*, ce sont l'absorption et l'émission de la lumière au troisième ordre (l'absorption à trois photons et l'émission à trois photons), la diffusion de lumière au deuxième ordre, la génération paramétrique de lumière et la génération des harmoniques au premier ordre, etc.

Les éléments de matrice de l'opérateur h_2 qui représente une superposition des produits des opérateurs c_s et c_s^+ ne sont différents de zéro que pour des transitions à deux photons dans le champ de rayonnement. Cela signifie que l'opérateur d'interaction h_2 décrit :

a) à l'approximation du premier ordre de la méthode des perturbations : les processus à deux photons (l'absorption et l'émission de lumière au deuxième ordre et la diffusion de lumière au premier ordre) ;

b) à l'approximation du deuxième ordre de la méthode des perturbations : les processus à quatre photons (l'absorption et l'émission de lumière au quatrième ordre, la diffusion de lumière au troisième ordre, la génération paramétrique de lumière et la génération des harmoniques au deuxième ordre), etc.

En examinant, par exemple, l'absorption et l'émission de lumière au premier ordre, il convient d'utiliser seulement l'hamiltonien h_1. Pourtant, si l'absorption et l'émission de lumière au premier ordre sont interdites, il faut avoir recours à des processus à deux photons et, dans ce cas, pour l'étude de l'absorption et de l'émission de lumière il est nécessaire d'utiliser les deux opérateurs h_1 et h_2. Pour l'étude de la diffusion de lumière au premier ordre il convient de se servir de l'hamiltonien h_1 en deuxième approximation de la méthode des perturbations et de l'hamiltonien h_2 en première approximation de la méthode des perturbations.

2.5. Absorption et émission de rayonnement (processus à un seul photon)

Probabilités de processus. Examinons la probabilité, par unité de temps, d'un processus à un seul photon dans lequel l'électron lié absorbe un photon dans l'état s, caractérisé par l'énergie $\hbar\omega$, le vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et le vecteur de polarisation $\mathbf{e}_s$, et passe de l'état ψ_1 d'énergie E_1 à l'état ψ_2 d'énergie E_2. L'élément de matrice d'un tel processus est décrit par le terme $\sqrt{N_s}\,(\alpha_s)_{21}$ de l'expression (2.4.24). Suivant (2.4.8) et (2.4.10) ce terme peut être mis sous la forme

$$\langle m|h|n\rangle = -\frac{e}{mc}\sqrt{\frac{2\pi c^2\hbar}{V\omega}}\sqrt{N_s}\,((\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\,e^{i\mathbf{kr}})_{21}, \qquad (2.5.1)$$

où

$$((\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\,e^{i\mathbf{kr}})_{21} = \int \psi_2^*(\mathbf{r})\,(\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\exp(i\mathbf{kr})\,\psi_1(\mathbf{r})\,dV$$

(l'intégration s'effectue suivant les coordonnées spatiales de l'électron).

Les processus à un seul photon sont traités en première approximation de la méthode des perturbations. Aussi pour la probabilité cherchée faut-il utiliser l'expression (2.3.29) dans laquelle l'élément de matrice est défini par l'expression (2.5.1). Il est nécessaire de faire ici quelques observations au sujet de la fonction φ intervenant dans l'expression (2.3.29). Premièrement, dans le cas considéré, ce n'est pas l'état final mais l'état initial du système qui appartient au spectre continu. Il possède l'énergie $E_1 + \hbar\omega$; l'énergie du photon varie de façon continue. Cela signifie que la relation (2.3.24) peut être appliquée ici mais à condition que φ soit la densité non pas des états finaux mais des états initiaux du système. Deuxièmement, la

donnée des vecteurs $\mathbf{e}_s$ et $\mathbf{k}$ signifie qu'il s'agit ici de l'absorption des rayonnements polarisé et directif. En supposant que le rayonnement possède une polarisation déterminée et se propage dans les limites d'un angle solide $d\Omega$, il convient de multiplier par $d\Omega/8\pi$ le résultat (1.3.4) obtenu pour $g(\omega)$. En utilisant dans ce cas la notation $d\varphi$ au lieu de φ et, compte tenu de (2.3.34) et (1.3.4), on obtient

$$d\varphi = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3 \hbar} \frac{d\Omega}{8\pi}. \tag{2.5.2}$$

En portant (2.5.1) et (2.5.2) dans (2.3.29), on trouve pour la probabilité d'absorption à un seul photon cherchée l'expression suivante:

$$dw_a = \frac{e^2\omega}{2\pi\hbar c^3 m^2} N_s |((\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\, e^{i\mathbf{kr}})_{21}|^2\, d\Omega. \tag{2.5.3}$$

On procède de la même façon pour déterminer la probabilité d'un processus à un seul photon répondant à l'émission par l'électron d'un photon dans l'état s. Dans ce cas, l'élément de matrice est décrit par le terme $\sqrt{N_s+1}\,(\alpha_s^*)_{21}$ de l'expression (2.4.24). Ce terme peut être mis sous la forme

$$\langle m|h|n\rangle = -\frac{e}{mc}\sqrt{\frac{2\pi c^2\hbar}{V\omega}}\sqrt{N_s+1}\,((\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\, e^{-i\mathbf{kr}})_{12}. \tag{2.5.4}$$

En portant (2.5.4) et (2.5.2) dans (2.3.29), on trouve pour la probabilité d'émission à un seul photon cherchée l'expression suivante:

$$dw_r = \frac{e^2\omega}{2\pi\hbar c^3 m^2}(N_s+1)|((\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\, e^{-i\mathbf{kr}})_{12}|^2\, d\Omega. \tag{2.5.5}$$

Il est facile de voir qu'en pleine conformité avec les observations faites plus haut, l'expression (2.5.5) se décompose en deux termes: la probabilité d'émission spontanée

$$dw_{sr} = \frac{e^2\omega}{2\pi\hbar c^3 m^2}|((\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\, e^{-i\mathbf{kr}})_{12}|^2\, d\Omega, \tag{2.5.6}$$

la probabilité d'émission stimulée

$$dw_{ir} = \frac{e^2\omega N_s}{2\pi\hbar c^3 m^2}|((\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\, e^{-i\mathbf{kr}})_{12}|^2\, d\Omega. \tag{2.5.7}$$

Probabilité de processus stimulés et intensité du rayonnement incident. Il est intéressant d'exprimer la grandeur N_s intervenant dans les expressions obtenues pour les probabilités par l'intensité du rayonnement incident. Soit $I_0(\omega)\, d\omega\, d\Omega$ l'intensité d'un rayonnement polarisé incident par l'intervalle de pulsations $d\omega$ et l'intervalle d'angle solide $d\Omega$. Le nombre d'oscillateurs dans ces intervalles est égal à $\omega^2 V\, d\omega\, d\Omega/(2\pi c)^3$. En multipliant N_s par ce nom-

bre et en divisant le résultat obtenu par le volume V, on obtient le nombre de photons par unité de volume du rayonnement incident

$$d^2N = N_s\omega^2\, d\omega\, d\Omega\, /(2\pi c)^3. \tag{2.5.8}$$

En multipliant d^2N par $\hbar\omega$, on trouve l'énergie $\rho(\omega)$ de l'unité de volume du rayonnement incident. La multiplication ultérieure par c donne l'expression pour la densité de flux lumineux, c'est-à-dire pour l'intensité du rayonnement incident [voir (1.2.4)] :

$$I_0(\omega)\, d\omega\, d\Omega = c\hbar\omega \frac{N_s\omega^2}{(2\pi c)^3}\, d\omega\, d\Omega.$$

Ainsi, l'intensité $I_0(\omega)$ du rayonnement incident par unité d'angle solide et par unité d'intervalle de pulsation a pour expression :

$$I_0(\omega) = \rho(\omega)\, c = \frac{N_s\hbar\omega^3}{(2\pi)^3 c^2}. \tag{2.5.9}$$

En utilisant (2.5.9), mettons les expressions obtenues pour les probabilités de processus stimulés à un seul photon sous la forme suivante :
pour l'absorption

$$dw_a = \frac{I_0(\omega)}{c}\left(\frac{2\pi e}{\hbar\omega m}\right)^2 |((\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\, e^{i\mathbf{kr}})_{21}|^2\, d\Omega, \tag{2.5.10}$$

pour l'émission stimulée

$$dw_{ir} = \frac{I_0(\omega)}{c}\left(\frac{2\pi e}{\hbar\omega m}\right)^2 |((\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\, e^{-i\mathbf{kr}})_{12}|^2\, d\Omega. \tag{2.5.11}$$

En divisant (2.5.6) par (2.5.11), on obtient

$$\frac{dw_{sr}}{dw_{ir}} = \frac{c}{I_0(\omega)} \frac{\hbar\omega^3}{(2\pi c)^3}. \tag{2.5.12}$$

Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus au § 2.1 [voir (2.1.4) et (2.1.8)] :

$$\frac{w_{sr}}{w_{ir}} = \frac{1}{\rho(\omega)} \frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{1}{\rho(\omega)} \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}. \tag{2.5.13}$$

L'absence du facteur $1/8\pi$ dans le second membre de l'expression (2.5.13) tient au fait qu'au § 2.1 a été étudiée la densité d'un rayonnement non polarisé et non directif.

Transitions dipolaires électriques. Les éléments de matrice

$$((\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\, e^{i\mathbf{kr}})_{21},\quad ((\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\, e^{-i\mathbf{kr}})_{12} \tag{2.5.14}$$

figurant dans les expressions donnant les probabilités de processus à un seul photon peuvent être, dans de nombreux cas, sensiblement simplifiés.

Comme il a été indiqué au § 1.1, le domaine optique comprend les rayonnements dont les longueurs d'ondes sont comprises approximativement entre 10^{-2} et 10^{2} microns. Quant aux dimensions géométriques des atomes, elles sont de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} micron. Il en résulte que toutes les longueurs d'ondes λ du domaine considéré satisfont à la condition

$$\lambda \gg a, \tag{2.5.15}$$

où a sont les dimensions géométriques du système atomique dont fait partie l'électron interagissant avec le rayonnement. La condition (2.5.15) permet de simplifier considérablement les éléments de matrice (2.5.14). Puisque $r \lesssim a$, on peut poser

$$(\mathbf{kr}) \ll 1. \tag{2.5.16}$$

En développant en série de puissances le multiplicateur $\exp(\pm i\mathbf{kr})$ intervenant dans les éléments de matrice (2.5.14), écrivons :

$$\exp(\pm i\mathbf{kr}) = 1 + i\mathbf{kr} \mp \ldots \tag{2.5.17}$$

En utilisant (2.5.16), conservons dans le développement (2.5.17), en première approximation, seulement l'unité :

$$\exp(\pm i\mathbf{kr}) \approx 1. \tag{2.5.18}$$

Dans ce cas, les éléments de matrice (2.5.14) deviennent :

$$(\mathbf{pe}_s)_{21}, \quad (\mathbf{pe}_s)_{12}. \tag{2.5.19}$$

Examinons de plus près cette approximation. Notons

$$M_{21} = (\mathbf{pe}_s)_{21} = (\mathbf{p})_{21}\mathbf{e}_s. \tag{2.5.20}$$

On peut montrer que

$$(\mathbf{p})_{21} = -i\frac{m\omega}{e}(\mathbf{d})_{21}, \tag{2.5.21}$$

où $\mathbf{d}$ est le moment dipolaire électrique de l'électron :

$$\mathbf{d} = -e\mathbf{r}, \quad (\mathbf{d})_{21} = -e(\mathbf{r})_{21}. \tag{2.5.22}$$

Pour obtenir la relation (2.5.21), utilisons les fonctions d'onde (2.3.1) de l'électron dépendant du temps. Représentons

$$(\mathbf{r}(t))_{21} = \int \Psi_2^*(\mathbf{r}, t)\,\mathbf{r}\Psi_1(\mathbf{r}, t)\,dV =$$

$$= \exp[i(E_2 - E_1)t/\hbar] \int \psi_2^*(\mathbf{r})\,\mathbf{r}\psi_1(\mathbf{r})\,dV = \exp(i\omega t)(\mathbf{r})_{21}. \tag{2.5.23}$$

Par analogie

$$(\mathbf{p}(t))_{21} = \exp(i\omega t)(\mathbf{p})_{21}. \tag{2.5.24}$$

Ensuite, utilisons l'égalité des opérateurs

$$\frac{d}{dt}\,\mathbf{r}(t)=\frac{\mathbf{p}(t)}{m},$$

ou encore, sous la forme matricielle :

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{r}(t))_{21}=\frac{(\mathbf{p}(t))_{21}}{m}.$$

En introduisant (2.5.23) et (2.5.24) dans cette dernière égalité on trouve

$$i\omega\exp(i\omega t)(\mathbf{r})_{21}=\exp(i\omega t)(\mathbf{p})_{21}/m.$$

Le résultat (2.5.21) découle immédiatement de cette dernière expression si l'on tient compte de (2.5.22).

Ainsi, à l'approximation de (2.5.18), on obtient :
pour la probabilité d'absorption à un seul photon

$$dw_a^D=\frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3}N_s|(\mathbf{d})_{21}\mathbf{e}_s|^2\,d\Omega \tag{2.5.25}$$

(ce résultat est obtenu, en portant (2.5.21) dans (2.5.3)) ;
pour la probabilité d'émission à un seul photon

$$dw_r^D=\frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3}(N_s+1)|(\mathbf{d})_{12}\mathbf{e}_s|^2\,d\Omega. \tag{2.5.26}$$

A l'approximation de (2.5.18), les probabilités de processus à un seul photon sont déterminées par les éléments de matrice du moment dipolaire électrique de l'électron. C'est la raison pour laquelle cette approximation est dite dipolaire et les transitions dans le système « électron + champ de rayonnement » calculées en cette approximation sont appelées transitions dipolaires électriques.

Désignons par β_s l'angle formé par les vecteurs $\mathbf{d}$ et $\mathbf{e}_s$. En outre, utilisons pour les processus stimulés les expressions (2.5.10) et (2.5.11) faisant intervenir l'intensité $I_0(\omega)$ du rayonnement incident. Alors, en partant de (2.5.25) et (2.5.26) on peut écrire les expressions suivantes pour les probabilités de divers processus :
pour l'absorption

$$dw_a^D=\frac{I_0(\omega)}{c}\left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2|(\mathbf{d})_{21}|^2\cos^2\beta_s\,d\Omega_s \tag{2.5.27}$$

pour l'émission spontanée

$$dw_{sr}^D=\frac{\omega^3}{2\pi\hbar c^3}|(\mathbf{d})_{12}|^2\cos^2\beta_s\,d\Omega_s \tag{2.5.28}$$

pour l'émission stimulée

$$dw_{ir}^D=\frac{I_0(\omega)}{c}\left(\frac{2\pi}{\hbar}\right)^2|(\mathbf{d})_{12}|^2\cos^2\beta_s\,d\Omega_s \tag{2.5.29}$$

Emission spontanée à l'approximation dipolaire. Les photons produits au cours des processus spontanés se caractérisent par des polarisations différentes et des directions de mouvement différentes. De ce fait, pour obtenir la probabilité d'émission spontanée w_{sr}^D mesurable expérimentalement, il est nécessaire de sommer le résultat (2.5.28) sur les polarisations et de l'intégrer sur les angles.

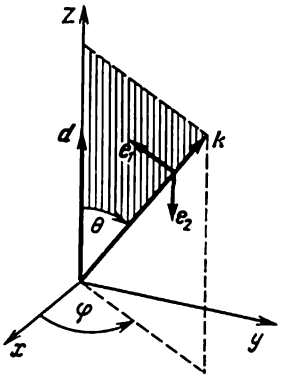


Fig. 2.7

Pour expliquer ces opérations, utilisons la figure 2.7. Les vecteurs $\mathbf{e}_1$ et $\mathbf{e}_2$ répondant à deux polarisations linéaires indépendantes du rayonnement sont choisis de manière que l'un deux se situe dans le plan des vecteurs $\mathbf{d}$ et $\mathbf{k}$ (ce plan est hachuré sur la figure). Dans ce cas, $\cos^2 \beta_1 = \sin^2 \theta$, $\cos^2 \beta_2 = 0$. Il en résulte que la sommation sur les polarisations se ramène à une opération triviale :

$$\sum_{\alpha=1}^{2} \cos^2 \beta_\alpha = \sin^2 \theta. \qquad (2.5.30)$$

Il ne reste qu'à effectuer l'intégration suivant toutes les directions de propagation du rayonnement, après quoi on obtient

$$w_{sr}^D = \frac{\omega^3 |(\mathbf{d})_{12}|^2}{2\pi\hbar c^3} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin^3 \theta \, d\theta = 4\omega^3 |(\mathbf{d})_{12}|^2 / 3\hbar c^3. \qquad (2.5.31)$$

L'expression (2.5.31) décrit à l'approximation dipolaire le coefficient d'Einstein d'émission spontanée (puisque $w_{sr} = A_{21}$) :

$$A_{21}^D = 4\omega^3 |(\mathbf{d})_{12}|^2 / 3\hbar c^3. \qquad (2.5.32)$$

En utilisant (2.5.32), (2.1.6) et (2.1.8) on peut aussi obtenir à l'approximation dipolaire les coefficients d'Einstein pour les autres processus d'absorption et d'émission stimulée.

La quantité

$$\tau^D = \frac{1}{w_{sr}^D} = \frac{1}{A_{21}^D} \qquad (2.5.33)$$

peut évidemment être considérée comme durée de vie de l'atome dans l'état excité par rapport à l'émission dipolaire électrique spontanée. En utilisant (2.5.31), représentons cette quantité sous la forme

$$\tau^D = \frac{3\hbar c^3}{4\omega^3 |(\mathbf{d})_{12}|^2}. \qquad (2.5.34)$$

Pour une évaluation quantitative de τ^D prenons $\omega = 2 \cdot 10^{15}$ s^{-1} (ce qui correspond à une longueur d'onde $\lambda = 1\mu$) et $|(\mathbf{d})_{12}| \approx ea \approx$ $\approx 10^{-17}$ CGSE. La formule (2.5.34) donne dans ce cas $\tau^D \approx 10^{-8}$ s.

Cette évaluation est assez grossière. Néanmoins elle permet de faire cette conclusion importante: à l'échelle atomique, lorsqu'on prend pour unité de temps la période de la révolution de l'électron sur l'orbite de Bohr, approximativement égale à 10^{-15} s, le temps τ^D est extrêmement grand. Cette circonstance permet de considérer les processus de transition d'un microsystème d'un état excité à l'état fondamental (ou à un état moins excité) indépendamment de son évolution antérieure, c'est-à-dire indépendamment des processus d'excitation précédents.

Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques. Il peut s'avérer que pour deux états quelconques ψ_1 et ψ_2 de l'électron l'élément de matrice $(\mathbf{d})_{21}$ soit égal à zéro. Dans ce cas, on dit que la transition dipolaire entre ces états est interdite. Il existe des règles bien déterminées qui indiquent les conditions dans lesquelles les transitions dipolaires sont permises. On les appelle règles de sélection des transitions dipolaires.

Ces règles ont la forme suivante:

$$\Delta l = \pm 1, \quad \Delta m = 0, \pm 1, \quad \Delta\sigma = 0. \tag{2.5.35}$$

Rappelons que pour définir l'état d'un électron dans l'atome on utilise quatre nombres quantiques: n (le nombre principal), l (le nombre orbital), m (le nombre magnétique) et σ (le nombre de spin). Dans (2.5.35) on utilise les notations: $\Delta l = l' - l$, $\Delta m = m' - m$, $\Delta\sigma = \sigma' - \sigma$, où les nombres quantiques affectés de prime décrivent l'état final et les nombres sans cet indice se rapportent à l'état initial de l'électron.

Les règles de sélection peuvent être établies sur la base d'un examen assez général. Illustrons comment on peut obtenir les règles de sélection pour Δm et Δl. A cet effet, on utilise la dépendance de la fonction d'onde de l'électron $\psi(r, \theta, \varphi)$ envers les coordonnées angulaires θ et φ seulement (on emploie ici des coordonnées sphériques). Cette dépendance présente un caractère universel pour tous les atomes:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)\, P_l^m(\cos\theta) \exp(im\varphi), \tag{2.5.36}$$

où $P_l^m(\cos\theta)$ sont des fonctions associées de Legendre. Le type concret d'atome est reflété par la fonction $R_{nl}(r)$ qui est sans importance pour l'établissement des règles de sélection.

En utilisant (2.5.36), représentons l'élément de matrice $(\mathbf{d})_{21}$ sous la forme

$$(\mathbf{d})_{21} = -e \iiint \psi^*_{n'l'm'} \mathbf{r} \psi_{nlm} r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\varphi. \tag{2.5.37}$$

Ensuite, considérons les différentes projections du vecteur de l'élément de matrice; si l'une au moins de ces projections s'avère diffé-

rente de zéro, cela signifie que la transition dipolaire peut être considérée comme permise. Considérons par exemple la projection sur l'axe polaire :

$$(d_z)_{21} = -e \int\int\int \psi^*_{n'l'm'} r \cos\theta \psi_{nlm} r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi. \quad (2.5.38)$$

Compte tenu de (2.5.36), on peut dégager de (2.5.38), comme facteur distinct, l'intégrale $\int_0^{2\pi} \exp[i(m - m')\varphi] \, d\varphi$. Il est facile de voir que cette intégrale est différente de zéro pour $m' - m = 0$, autrement dit pour $\Delta m = 0$.

En considérant l'intégrale $\int_0^{\pi} P_{l'}^{m'}(\cos\theta) P_l^m(\cos\theta) \cos\theta \sin\theta \, d\theta$ et en utilisant la condition d'orthonormalité des fonctions associées de Legendre, on peut obtenir le résultat suivant pour la différence $l' - l$: $\Delta l = \pm 1$. En développant des raisonnements analogues pour les diverses projections du vecteur de l'élément de matrice et en réunissant les résultats obtenus, on peut établir les règles de sélection pour les transitions dipolaires, qui indiquent les différences possibles Δm et Δl.

Transitions quadrupolaires électriques et transitions dipolaires magnétiques. Dans le cas où les transitions dipolaires électriques sont interdites, pour calculer les probabilités de processus à un seul photon il convient d'utiliser le terme qui suit l'unité dans le développement (2.5.17), c'est-à-dire le terme $\pm i\mathbf{kr}$. Cela signifie que les éléments de matrice intervenant dans l'expression des probabilités de processus à un seul photon sont maintenant pris (pour l'absorption) sous la forme

$$M_{21} = i\,(\mathbf{L})_{21}\,\mathbf{e}_s, \quad (2.5.39)$$

où $(\mathbf{L})_{21} = (\mathbf{p}\,(\mathbf{kr}))_{21}$.

L'élément de matrice $(\mathbf{L})_{21}$ peut s'écrire sous la forme

$$(\mathbf{L})_{21} = \frac{m\omega}{e}(\mathbf{n} \times \boldsymbol{\mu})_{21} - \frac{im\omega}{e}(\mathbf{k}Q)_{21}. \quad (2.5.40)$$

Dans cette expression $\boldsymbol{\mu}$ est l'opérateur du moment dipolaire magnétique de l'électron, $\mathbf{n}$ le vecteur unité dans la direction de propagation du rayonnement, Q le tenseur de rang 2 décrivant le moment quadrupolaire électrique de l'électron. Le premier terme du second membre de (2.5.40) détermine les transitions dites dipolaires magnétiques et le deuxième terme les transitions dites quadrupolaires électriques.

Rappelons ici les expressions donnant le moment dipolaire magnétique et le moment quadrupolaire électrique de l'électron :

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{e}{2mc}(\mathbf{p} \times \mathbf{r}), \tag{2.5.41}$$

$$Q = -\frac{e}{2}\begin{Bmatrix} x^2 & xy & xz \\ yx & y^2 & yz \\ zx & zy & z^2 \end{Bmatrix}. \tag{2.5.42}$$

Pour obtenir le résultat (2.5.40), mettons l'opérateur $\mathbf{L}$ sous la forme

$$\mathbf{L} = m\frac{d\mathbf{r}}{dt}(\mathbf{kr}). \tag{2.5.43}$$

Ensuite, appliquons la relation bien connue de l'algèbre vectorielle :

$$-(\mathbf{a} \times (\mathbf{c} \times \mathbf{b})) = (\mathbf{ac})\mathbf{b} - \mathbf{c}(\mathbf{ab}), \tag{2.5.44}$$

dans laquelle nous poserons $\mathbf{a} = \mathbf{k}$, $\mathbf{b} = \mathbf{r}$, $\mathbf{c} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$. Rappelons que les opérateurs $\mathbf{r}$ et $\frac{d\mathbf{r}}{dt}$ ne commutent pas ; c'est pourquoi la relation (2.5.44) est écrite de manière que le vecteur $\frac{d\mathbf{r}}{dt}$ se trouve partout à gauche du vecteur $\mathbf{r}$, comme dans l'expression (2.5.43). La relation (2.5.44) peut être récrite sous la forme

$$-\left(\mathbf{k} \times \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{r}\right)\right) = \left(\mathbf{k}\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)\mathbf{r} - \frac{d\mathbf{r}}{dt}(\mathbf{kr}). \tag{2.5.45}$$

Appliquons ensuite l'égalité

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{r}(\mathbf{kr})) = \frac{d\mathbf{r}}{dt}(\mathbf{kr}) + \left(\mathbf{k}\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)\mathbf{r}. \tag{2.5.46}$$

En exprimant $\left(\mathbf{k}\frac{d\mathbf{r}}{dt}\right)\mathbf{r}$ à partir de (2.5.46) et en portant le résultat obtenu dans (2.5.45), on a

$$\mathbf{L} = \frac{m}{2}\left(\mathbf{k} \times \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{r}\right)\right) + \frac{m}{2}\frac{d}{dt}(\mathbf{r}(\mathbf{kr})). \tag{2.5.47}$$

En passant de $\mathbf{L}$ à l'élément de matrice $(\mathbf{L})_{21}$ et en tenant compte du fait que $\left(\frac{d}{dt}\mathbf{l}\right)_{21} = i\omega(\mathbf{l})_{21}$, on déduit de (2.5.47)

$$(\mathbf{L})_{21} = \frac{1}{2}(\mathbf{k} \times (\mathbf{p} \times \mathbf{r}))_{21} + \frac{im\omega}{2}(\mathbf{r}(\mathbf{kr}))_{21}. \tag{2.5.48}$$

En utilisant (2.5.41), (2.5.42) et (2.5.48), on aboutit au résultat cherché (2.5.40).

Les règles de sélection pour les nombres l et m sont rassemblées pour toutes les transitions considérées dans le *Tableau 2*.

Tableau 2

Type de transition	Δl	Δm
Dipolaire électrique	± 1	± 1, 0
Dipolaire magnétique	0	± 1
Quadrupolaire électrique	± 2, 0	± 2, ± 1, 0

Comparaison des probabilités de transitions de différents types. Soient w^D, w^M, w^Q les probabilités, par unité de temps, d'un processus quelconque à un seul photon respectivement pour les transitions dipolaires électriques, dipolaires magnétiques et quadrupolaires électriques. Evaluons les rapports qui existent entre ces probabilités. En partant des résultats obtenus plus haut [voir (2.5.21) et (2.5.40)] on peut conclure que

$$w^M/w^D = \left|\frac{m\omega}{e}(\mathbf{n}\times\boldsymbol{\mu})_{21}\right|^2 / |(\mathbf{p})_{21}|^2 = |(\mathbf{n}\times\boldsymbol{\mu})_{21}|^2/|(\mathbf{d})_{21}|^2, \quad (2.5.49)$$

$$w^Q/w^D = \left|\frac{m\omega}{e}(\mathbf{k}Q)_{21}\right|^2 / |(\mathbf{p})_{21}|^2 = |(\mathbf{k}Q)_{21}|^2/|(\mathbf{d})_{21}|^2. \quad (2.5.50)$$

Posons, de façon approchée,

$$|(\mathbf{d})_{21}|^2 \approx e^2a^2, \quad (2.5.51)$$

$$|(\mathbf{n}\times\boldsymbol{\mu})_{21}|^2 \approx \left(\frac{e}{mc}\right)^2 (pa)^2 \approx e^2a^2\left(\frac{v}{c}\right)^2, \quad (2.5.52)$$

où v est la vitesse de l'électron sur l'orbite de Bohr,

$$|(\mathbf{k}Q)_{21}|^2 \approx k^2e^2a^4 \approx e^2a^2(a/\lambda)^2. \quad (2.5.53)$$

Compte tenu de (2.5.51) à (2.5.53), on déduit de (2.5.49) et (2.5.50)

$$w^M/w^D \approx (v/c)^2 \approx 10^{-4}, \quad (2.5.54)$$

$$w^Q/w^D \approx (a/\lambda)^2 \approx 10^{-6}. \quad (2.5.55)$$

La dernière évaluation est obtenue dans l'hypothèse où $\lambda = 1\ \mu$ et $a = 10^{-7}$ cm ; la probabilité de transitions quadrupolaires électriques diminue très vite lorsque la longueur d'onde du rayonnement augmente. Bien que les résultats (2.5.54) et (2.5.55) ne soient qu'approchés, il convient de conclure que si les transitions dipolaires ne sont pas interdites, on peut résolument négliger les transitions d'ordres plus élevés.

Plus haut, nous avons évalué la durée de vie τ^D de l'électron dans l'état excité par rapport à une émission spontanée dipolaire. Nous avons obtenu une évaluation approchée $\tau^D \approx 10^{-8}$ s. En

partant de (2.5.54) et (2.5.55), on peut obtenir une évaluation de la durée de vie :
par rapport à une émission dipolaire magnétique spontanée :

$$\tau^M \approx 10^{-4}\,\mathrm{s};$$

par rapport à une émission quadrupolaire électrique spontanée :

$$\tau^Q \approx 10^{-2}\,\mathrm{s}.$$

C'est pourquoi les transitions dipolaires magnétiques et les transitions quadrupolaires électriques sont dites lentes. Si les transitions dipolaires électriques à partir d'un niveau quelconque sont interdites, ce niveau est à « vie longue » ; on convient de l'appeler niveau métastable.

Règles de sélection et conservation du moment angulaire. On peut donner un sens physique simple aux règles de sélection applicables aux transitions dipolaires et quadrupolaires électriques (voir *Tableau 2*). Si l'on estime que le photon émis emporte un moment angulaire égal à l'unité (en unités $\hbar$) dans une transition dipolaire électrique et un moment angulaire égal à deux dans une transition quadrupolaire électrique, les règles de sélection prennent le sens de la condition de conservation du moment angulaire du système « électron + + photon ».

Pourtant il y aurait lieu ici de se demander si l'on peut parler d'un moment angulaire déterminé du photon étant donné que tout l'examen est effectué sur la base des états $\mathbf{k}\alpha$ du photon, c'est-à-dire des états caractérisés par une impulsion déterminée. On sait que l'état du photon à impulsion déterminée est la superposition des états aux différents moments angulaires (cette superposition sera appelée plus brièvement superposition $\mathbf{k}\alpha$). Pour plus de clarté il convient de s'adresser au développement (2.5.17). En un certain sens, ce développement correspond justement au développement de l'état $\mathbf{k}\alpha$ suivant les états aux différents moments angulaires du photon. Si, en particulier, on ne conserve dans le développement (2.5.17) que l'unité, cela signifiera pratiquement que dans la superposition $\mathbf{k}\alpha$ on ne conserve que l'état dont le moment angulaire du photon est égal à l'unité. Si dans (2.5.17) on conserve aussi le terme $i\mathbf{kr}$, dans la superposition $\mathbf{k}\alpha$ apparaîtra un autre état dont le moment angulaire est égal à deux. La conservation dans (2.5.17) des termes de développement suivants fera apparaître dans la superposition $\mathbf{k}\alpha$ des états caractérisés par des moments angulaires plus élevés du photon. On peut conclure notamment que l'approximation dipolaire correspond à la situation lorsque dans la superposition $\mathbf{k}\alpha$ on peut négliger la contribution de tous les états sauf celle due à l'état dont le moment angulaire du photon est égal à l'unité.

2.6. Diffusion de la lumière (processus à deux photons)

Remarques générales. Comme il a été indiqué au § 2.4, la diffusion de la lumière se ramène, au premier ordre, à des processus à deux photons ; en étudiant la diffusion de la lumière il convient d'utiliser deux hamiltoniens d'interaction : l'hamiltonien h_2 à l'approximation du premier ordre de la méthode des perturbations et l'hamiltonien h_1 à l'approximation du deuxième ordre. En partant

de (2.3.29) et (2.3.37), représentons la probabilité dw_{nm} de diffusion de la lumière sous la forme

$$dw_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle m \mid h_2 \mid n \rangle + \sum_k \frac{\langle m \mid h_1 \mid k \rangle \langle k \mid h_1 \mid n \rangle}{W_n - W_k} \right|^2 d\varphi, \quad (2.6.1)$$

où la grandeur $d\varphi$ qui exprime la densité des états finaux du photon diffusé, se définit par la relation (2.5.2). Remarquons que W_i est l'énergie de tout le système quantique considéré ici, c'est-à-dire l'énergie de l'électron et des photons mis en jeu dans les transitions (il convient de ne pas confondre l'énergie du système W_i avec l'énergie de l'électron E_i). L'examen de la relation (2.6.1) montre que l'hamiltonien h_1 décrit la diffusion de la lumière comme des transitions par des états intermédiaires et l'hamiltonien h_2 comme des transitions directes.

Supposons que la diffusion de la lumière sur un électron lié provoque l'absorption d'un photon dans l'état $s = 1$ (pulsation ω_1, vecteur d'onde $\mathbf{k}_1$, vecteur de polarisation $\mathbf{e}_1$) et l'émission d'un photon dans l'état $s = 2$ (pulsation ω_2, vecteur d'onde $\mathbf{k}_2$, vecteur de polarisation $\mathbf{e}_2$); dans ce processus, l'électron passe de l'état ψ_1 (énergie E_1) à l'état ψ_2 (énergie E_2). La condition de conservation de l'énergie pour ce processus s'écrit sous la forme

$$E_1 + \hbar\omega_1 = E_2 + \hbar\omega_2. \quad (2.6.2)$$

La densité $d\varphi$ des états finaux peut s'écrire conformément à (2.5.2) sous la forme

$$d\varphi = V\omega_2^2\, d\Omega/(2\pi c)^3\, \hbar, \quad (2.6.3)$$

où $d\Omega$ est l'élément d'angle solide caractérisant la direction de l'impulsion du photon diffusé. Supposons ensuite qu'à l'état initial, le champ de rayonnement comporte N_1 photons dans l'état $s = 1$ et N_2 photons dans l'état $s = 2$. Il est évident qu'à l'état final, ces nombres d'occupation seront respectivement $N_1 - 1$ et $N_2 + 1$.

Deux situations sont possibles:

$E_1 = E_2$ et par conséquent $\omega_1 = \omega_2$: l'état de l'électron et la pulsation de rayonnement restent inchangés. C'est le cas de la diffusion cohérente de la lumière ou de la diffusion de Rayleigh;

$E_1 \neq E_2$ et par conséquent $\omega_1 \neq \omega_2$: l'état de l'électron et la pulsation de rayonnement sont modifiés, c'est le cas de la diffusion Raman.

Elément de matrice pour les transitions directes. En utilisant l'hamiltonien d'interaction h_2, il faut prendre le deuxième et le quatrième terme figurant entre crochets dans le second membre de (2.4.25). Il vient

$$\langle m \mid h_2 \mid n \rangle = \sqrt{N_1 (N_2 + 1)}\, (\gamma_{12})_{21} + \sqrt{(N_2 + 1) N_1}\, (\gamma_{21}^*)_{21}. \quad (2.6.4)$$

Puisque $\gamma_{12} = \gamma_{21}^*$, on a

$$\langle m \mid h_2 \mid n \rangle = 2\sqrt{N_1(N_2+1)}\,(\gamma_{12})_{21} = \\ = \frac{e^2}{mc^2}\sqrt{N_1(N_2+1)}\int \psi_2^*\,(\mathbf{A}_1\mathbf{A}_2^*)\,\psi_1\,dV. \quad (2.6.5)$$

En portant (2.4.8) dans (2.6.5), on trouve

$$\langle m \mid h_2 \mid n \rangle = \frac{2\pi\hbar e^2(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2)}{mV\sqrt{\omega_1\omega_2}}\sqrt{N_1(N_2+1)}\times \\ \times \int \psi_2^* \exp[i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2)\mathbf{r}]\,\psi_1\,dV. \quad (2.6.6)$$

Admettons pour simplifier que

$$(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2)\,\mathbf{r} \ll 1, \quad \exp[i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2)\,\mathbf{r}] \approx 1. \quad (2.6.7)$$

Une telle simplification répond à l'approximation dipolaire qui a été appliquée à l'étude des processus à un seul photon. Elle a été justifiée au § 2.5 pour le domaine optique. En utilisant (2.6.7), on obtient

$$\int \psi_2^* \exp[i(\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_2)\,\mathbf{r}]\,\psi_1\,dV \approx \int \psi_2^*\psi_1\,dV = \delta_{12}. \quad (2.6.8)$$

En portant (2.6.8) dans (2.6.6) et en introduisant au lieu de $\langle m \mid h_2 \mid n \rangle$ la notation η_{21}, écrivons

$$\eta_{21} = \frac{2\pi\hbar e^2(\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2)}{mV\sqrt{\omega_1\omega_2}}\sqrt{N_1(N_2+1)}\,\delta_{12}. \quad (2.6.9)$$

Si la diffusion de la lumière laisse inchangé l'état de l'électron ($\psi_1 = \psi_2$), on a $\delta_{12} = 1$. Dans le cas contraire $\delta_{12} = 0$. En d'autres termes, l'élément de matrice η_{21} défini par l'hamiltonien d'interaction h_2 décrit seulement les processus cohérents à deux photons (diffusion de Rayleigh).

Elément de matrice pour les transitions par des états intermédiaires. En utilisant (2.4.24), mettons l'élément de matrice défini par l'hamiltonien d'interaction h_1 sous la forme

$$\varkappa_{21} = \sum_k \sum_s \sum_{s'} [\sqrt{N_s}\,(\alpha_s)_{2k} + \sqrt{N_s+1}\,(\alpha_s^*)_{2k}]\times \\ \times [\sqrt{N_{s'}}\,(\alpha_{s'})_{k1} + \sqrt{N_{s'}+1}\,(\alpha_{s'}^*)_{k1}]\,(W_1-W_k)^{-1}. \quad (2.6.10)$$

Dans la double somme $\sum_s \sum_{s'}$ qui figure dans le second membre de (2.6.10) il convient de conserver seulement deux termes: $\sqrt{N_2+1}\,(\alpha_2^*)_{2k}\sqrt{N_1}\,(\alpha_1)_{k1}$: lors du passage de l'état initial à un état intermédiaire il y a absorption d'un photon dans l'état $s = 1$

et lors du passage de l'état intermédiaire à l'état final il y a émission d'un photon dans l'état $s = 2$; dans ce cas

$$W_1 = E_1 + \hbar\omega_1, \quad W_k = E_k, \tag{2.6.11}$$

où E_k est l'énergie de l'électron dans l'état intermédiaire;
$\sqrt{N_1}\,(\alpha_1)_{2k}\,\sqrt{N_2+1}\,(\alpha_2^*)_{k1}$: le passage de l'état initial à un état intermédiaire comporte l'émission d'un photon dans l'état $s=2$ et le passage de l'état intermédiaire à l'état final comporte l'absorption d'un photon dans l'état $s=1$; dans ce dernier cas

$$W_1 = E_1 + \hbar\omega_1, \quad W_k = E_k + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2. \tag{2.6.12}$$

Rappelons que la condition de conservation de l'énergie n'est applicable qu'aux états initial et final. Elle n'est pas applicable à des transitions isolées par des états intermédiaires parce que ces derniers sont virtuels. En d'autres termes, $W_1 = W_2$ mais $W_1 \neq W_k$ de même que $W_2 \neq W_k$.

Compte tenu des observations faites et en utilisant (2.6.11) et (2.6.12), on obtient pour $\varkappa_{21}$ l'expression suivante:

$$\varkappa_{21} = \sqrt{N_1(N_2+1)} \sum_k \left[\frac{(\alpha_2^*)_{2k}(\alpha_1)_{k1}}{E_1 - E_k + \hbar\omega_1} + \frac{(\alpha_1)_{2k}(\alpha_2^*)_{k1}}{E_1 - E_k - \hbar\omega_2}\right]. \tag{2.6.13}$$

Il faut ensuite tenir compte du fait qu'en vertu de (2.4.8) et (2.4.10)

$$\alpha_s = -\frac{e}{mc}\sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_s}}\,(\mathbf{p}\mathbf{e}_s)\exp(i\mathbf{k}_s\mathbf{r}). \tag{2.6.14}$$

Conformément à (2.6.7), posons ici $\exp(i\mathbf{k}_s\mathbf{r}) = 1$, après quoi l'élément de matrice $\varkappa_{21}$ aura pour expression:

$$\varkappa_{21} = \frac{2\pi\hbar e^2\sqrt{N_1(N_2+1)}}{V\sqrt{\omega_1\omega_2}\,m^2} \sum_k \left[\frac{(\mathbf{p}\mathbf{e}_2)_{2k}(\mathbf{p}\mathbf{e}_1)_{k1}}{E_1 - E_k + \hbar\omega_1} + \frac{(\mathbf{p}\mathbf{e}_1)_{2k}(\mathbf{p}\mathbf{e}_2)_{k1}}{E_1 - E_k - \hbar\omega_2}\right]. \tag{2.6.15}$$

Cette formule décrit tant la diffusion cohérente de la lumière que la diffusion Raman.

Section efficace différentielle de diffusion de la lumière. En portant (2.6.3), (2.6.9) et (2.6.15) dans (2.6.1), on obtient l'expression suivante pour la probabilité différentielle de diffusion de la lumière, par unité de temps:

$$dw = r_0^2 \frac{c\omega_2}{V\omega_1} N_1(N_2+1)\,|M_{21}|^2\,d\Omega, \tag{2.6.16}$$

où

$$M_{21} = (\mathbf{e}_1\mathbf{e}_2)\,\delta_{12} + \frac{1}{m}\sum_k \left[\frac{(\mathbf{p}\mathbf{e}_2)_{2k}(\mathbf{p}\mathbf{e}_1)_{k1}}{E_1 - E_k + \hbar\omega_1} + \frac{(\mathbf{p}\mathbf{e}_1)_{2k}(\mathbf{p}\mathbf{e}_2)_{k1}}{E_1 - E_k - \hbar\omega_2}\right], \tag{2.6.17}$$

$r_0 = e^2/mc^2 = 2{,}8\cdot 10^{-15}$ m est un rayon classique de l'électron.

Pour calculer la section efficace différentielle du processus il faut diviser la probabilité dw de processus par la densité du flux de photons incidents qui est égale à N_1c/V. En utilisant (2.6.16) on obtient pour la section efficace différentielle de diffusion de la lumière l'expression suivante:

$$d\sigma = dw\,\frac{V}{N_1c} = r_0^2\,\frac{\omega_2}{\omega_1}\,(N_2+1)\,|M_{21}|^2\,d\Omega. \qquad (2.6.18)$$

La section efficace (2.6.18) se décompose en deux termes: la section efficace de diffusion stimulée

$$d\sigma_i = r_0^2\,\frac{\omega_2}{\omega_1}\,N_2\,|M_{21}|^2\,d\Omega, \qquad (2.6.19)$$

la section efficace de diffusion spontanée

$$d\sigma_s = r_0^2\,\frac{\omega_2}{\omega_1}\,|M_{21}|^2\,d\Omega. \qquad (2.6.20)$$

L'élément de matrice M_{21} donné par la relation (2.6.17) peut être ramené, au moyen de transformations simples, bien que fastidieuses, à une forme plus symétrique (au cours de ces transformations les éléments de matrice $(\mathbf{p})_{ik}$ doivent être exprimés par les éléments de matrice $(\mathbf{r})_{ik}$ conformément à (2.5.21)):

$$M_{21} = m\omega_1\omega_2 \sum_k \left[\frac{(\mathbf{re}_2)_{2k}\,(\mathbf{re}_1)_{k1}}{E_1-E_k+\hbar\omega_1} + \frac{(\mathbf{re}_1)_{2k}\,(\mathbf{re}_2)_{k1}}{E_1-E_k-\hbar\omega_2}\right]. \qquad (2.6.21)$$

En portant (2.6.21) dans (2.6.18), on obtient:

$$d\sigma = r_0^2 m^2 \omega_1 \omega_2^3 (N_2+1) \left| \sum_k \left[\frac{(\mathbf{re}_2)_{2k}\,(\mathbf{re}_1)_{k1}}{E_1-E_k+\hbar\omega_1} + \frac{(\mathbf{re}_1)_{2k}\,(\mathbf{re}_2)_{k1}}{E_1-E_k-\hbar\omega_2}\right]\right|^2 d\Omega. \qquad (2.6.22)$$

Il y a intérêt à indiquer une voie simple permettant d'obtenir le résultat (2.6.22). Dans le cas où le champ est homogène (ce qui correspond à l'approximation dipolaire appliquée ici, lorsque $\exp(i\mathbf{kr}) = 1$), l'hamiltonien d'interaction entre le rayonnement et l'électron peut s'écrire non pas sous la forme (2.4.6) mais sous une forme plus simple

$$h = -\mathbf{dE}, \qquad (2.6.23)$$

$\mathbf{d}$ étant le moment dipolaire électrique de l'électron. En utilisant (1.1.12) et (2.4.7) on trouve

$$h = \frac{1}{c}\,\mathbf{d}\,\frac{\partial}{\partial t}\,\mathbf{A} = \frac{1}{c}\sum_s \left[c_s\left(\mathbf{d}\,\frac{\partial}{\partial t}\,\mathbf{A}_s\right) + c_s^+\left(\mathbf{d}\,\frac{\partial}{\partial t}\,\mathbf{A}_s^*\right)\right]. \qquad (2.6.24)$$

Puisque l'hamiltonien (2.6.24) est linéaire par rapport aux opérateurs c_s et c_s^+, l'étude des processus à deux photons doit se faire à l'ap-

proximation du deuxième ordre de la méthode des perturbations. Cela signifie qu'on peut appliquer l'expression (2.6.13) dans laquelle

$$\alpha_s = \frac{1}{c}\left(\mathbf{d}\,\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}_s\right). \tag{2.6.25}$$

Pour obtenir $\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}_s$, il faut multiplier (2.4.8) par $-i\omega_s$ et poser $\exp(i\mathbf{k}_s\mathbf{r}) = 1$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{A}_s = -i\omega_s \mathbf{e}_s \sqrt{\frac{2\pi c^2 \hbar}{V\omega_s}}. \tag{2.6.26}$$

Portons (2.6.26) dans (2.6.25) et introduisons le résultat ainsi obtenu dans (2.6.13). Il vient

$$\varkappa_{21} = \frac{2\pi\hbar}{V}\sqrt{\omega_1\omega_2 N_1(N_2+1)}\sum_k\left[\frac{(\mathbf{de}_2)_{2k}(\mathbf{de}_1)_{k1}}{E_1-E_k+\hbar\omega_1}+\right.$$
$$\left.+\frac{(\mathbf{de}_1)_{2k}(\mathbf{de}_2)_{k1}}{E_1-E_k-\hbar\omega_2}\right]. \tag{2.6.27}$$

Puis, l'expression de la probabilité de diffusion dw est déduite de la relation

$$dw = \frac{2\pi}{\hbar}\,|\varkappa_{21}|^2\,\frac{V\omega_2^2\,d\Omega}{(2\pi c)^3\,\hbar}. \tag{2.6.28}$$

Enfin, en divisant dw par N_1c/V et en tenant compte du fait que $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$, on obtient le résultat cherché (2.6.22) pour la section efficace différentielle de diffusion de la lumière.

Diffusion cohérente et diffusion Raman. Si $\psi_1 = \psi_2$ et, par conséquent, $\omega_1 = \omega_2$, l'expression (2.6.18) donne la section efficace différentielle de diffusion cohérente de la lumière (formule dite de dispersion) :

$$d\sigma = r_0^2(N_2+1)\left|\cos\theta + \frac{1}{m}\sum_k\left[\frac{(\mathbf{pe}_2)_{1k}(\mathbf{pe}_1)_{k1}}{E_1-E_k+\hbar\omega_1}+\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{(\mathbf{pe}_1)_{1k}(\mathbf{pe}_2)_{k1}}{E_1-E_k-\hbar\omega_1}\right]\right|^2 d\Omega, \tag{2.6.29}$$

où θ est l'angle formé par les vecteurs de polarisation du rayonnement incident et du rayonnement diffusé. La diffusion cohérente est due aux contributions aussi bien des transitions directes que des transitions par des états intermédiaires. En appliquant le principe de correspondance, on peut obtenir à partir de (2.6.29) l'expression pour la section efficace classique de diffusion de la lumière. Dans le cas particulier où l'énergie du photon incident est très grande par rapport à l'énergie de liaison de l'électron, mais la condition $\lambda \gg a$ (a désigne les dimensions géométriques du système atomique) continue à être satisfaite, la relation (2.6.29) se trouve simplifiée

(puisque dans ce cas $\hbar\omega_1 \gg E_1 - E_k$):

$$d\sigma = r_0^2 (N_2 + 1) \cos^2\theta \, d\Omega. \tag{2.6.30}$$

Ce résultat correspond à la formule classique de diffusion de la lumière sur un électron libre.

Si $\psi_1 \neq \psi_2$ et, par conséquent, $\omega_1 \neq \omega_2$, l'expression (2.6.18) donne la section efficace différentielle de diffusion Raman:

$$d\sigma = r_0^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} (N_2 + 1) \left| \frac{1}{m} \sum_k \left[\frac{(\mathbf{pe}_2)_{2k} (\mathbf{pe}_1)_{k1}}{E_1 - E_k + \hbar\omega_1} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{(\mathbf{pe}_1)_{2k} (\mathbf{pe}_2)_{k1}}{E_1 - E_k - \hbar\omega_2} \right] \right|^2 d\Omega. \tag{2.6.31}$$

La contribution à la diffusion Raman n'est apportée que par des transitions par des états intermédiaires. La diffusion Raman est en principe un effet quantique; elle n'a pas d'analogue dans la théorie classique de la diffusion de la lumière.

2.7. Génération paramétrique de la lumière (processus cohérents à trois photons)

La génération paramétrique de la lumière est décrite au premier ordre par les processus cohérents à trois photons; en étudiant ces processus il convient d'utiliser l'hamiltonien d'interaction h_1 à l'approximation du troisième ordre de la méthode des perturbations. Soit un processus qui comporte l'absorption d'un photon dans l'état $s = 1$ (ω_1, $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{e}_1$) et l'émission de deux photons: l'un dans l'état $s = 2$ (ω_2, $\mathbf{k}_2$, $\mathbf{e}_2$) et l'autre dans l'état $s = 3$ (ω_3, $\mathbf{k}_3$, $\mathbf{e}_3$). A ce processus correspond la transition dans le champ de rayonnement:

$$\{N_1, N_2, N_3\} \to \{N_1 - 1, N_2 + 1, N_3 + 1\}.$$

Puisque le processus considéré est un processus cohérent et, par conséquent, l'état initial et l'état final de l'électron sont identiques (ψ_1, énergie E_1), la condition de conservation de l'énergie doit se déterminer complètement par les transitions dans le champ de rayonnement

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3. \tag{2.7.1}$$

Conformément à (2.3.38) et (2.4.24), mettons la probabilité différentielle de génération paramétrique de la lumière sous la forme

$$dw = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_k \sum_n \Phi_{kn} \right|^2 d\varphi. \tag{2.7.2}$$

Dans cette expression

$$\Phi_{kn} = \sum_s \sum_{s'} \sum_{s''} [\sqrt{N_s}\,(\alpha_s)_{1k} + \sqrt{N_s+1}\,(\alpha_s^*)_{1k}]\,[\sqrt{N_{s'}}\,(\alpha_{s'})_{kn} + \\ + \sqrt{N_{s'}+1}\,(\alpha_{s'}^*)_{kn}]\,[\sqrt{N_{s''}}\,(\alpha_{s''})_{n1} + \sqrt{N_{s''}+1}\,(\alpha_{s''}^*)_{n1}] \times \\ \times (W_1 - W_k)^{-1}\,(W_1 - W_n)^{-1}. \qquad (2.7.3)$$

Dans ces conditions

$$W_1 = E_1 + \hbar\omega_1. \qquad (2.7.4)$$

Dans la somme triple (2.7.3) il faut conserver seulement six termes qui correspondent aux successions suivantes de processus à un seul photon passant par des états intermédiaires (γ_i désigne un photon dans l'état $s = i$):

a) l'absorption de γ_1 — l'émission de γ_2 — l'émission de γ_3,
b) l'absorption de γ_1 — l'émission de γ_3 — l'émission de γ_2,
c) l'émission de γ_2 — l'absorption de γ_1 — l'émission de γ_3,
d) l'émission de γ_3 — l'absorption de γ_1 — l'émission de γ_2,
e) l'émission de γ_2 — l'émission de γ_3 — l'absorption de γ_1,
f) l'émission de γ_3 — l'émission de γ_2 — l'absorption de γ_1.

La suite de processus a) est représentée dans (2.7.3) par le terme

$$\Phi^{(a)} = \sqrt{N_3+1}\,(\alpha_3^*)_{1k}\sqrt{N_2+1}\,(\alpha_2^*)_{kn}\sqrt{N_1}\,(\alpha_1)_{n1}. \qquad (2.7.5)$$

Dans cette suite:

$$W_n = E_n, \quad W_k = E_k + \hbar\omega_2. \qquad (2.7.6)$$

La suite de processus b) est représentée dans (2.7.3) par le terme

$$\Phi^{(b)} = \sqrt{N_2+1}\,(\alpha_2^*)_{1k}\sqrt{N_3+1}\,(\alpha_3^*)_{kn}\sqrt{N_1}\,(\alpha_1)_{n1}. \qquad (2.7.7)$$

Dans cette suite

$$W_n = E_n, \quad W_k = E_k + \hbar\omega_3. \qquad (2.7.8)$$

La suite de processus c) est représentée dans (2.7.3) par le terme

$$\Phi^{(c)} = \sqrt{N_3+1}\,(\alpha_3^*)_{1k}\sqrt{N_1}\,(\alpha_1)_{kn}\sqrt{N_2+1}\,(\alpha_2^*)_{n1}. \qquad (2.7.9)$$

Dans cette suite

$$W_n = E_n + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2, \quad W_k = E_k + \hbar\omega_2. \qquad (2.7.10)$$

La suite de processus d) est représentée dans (2.7.3) par le terme

$$\Phi^{(d)} = \sqrt{N_2+1}\,(\alpha_2^*)_{1k}\sqrt{N_1}\,(\alpha_1)_{kn}\sqrt{N_3+1}\,(\alpha_3^*)_{n1}. \qquad (2.7.11)$$

Dans cette suite

$$W_n = E_n + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_3, \quad W_k = E_k + \hbar\omega_3. \qquad (2.7.12)$$

La suite de processus e) est représentée dans (2.7.3) par le terme

$$\Phi^{(e)} = \sqrt{N_1}\,(\alpha_1)_{1k}\sqrt{N_3+1}\,(\alpha_3^*)_{kn}\sqrt{N_2+1}\,(\alpha_2^*)_{n1}. \qquad (2.7.13)$$

Dans cette suite

$$W_n = E_n + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2, \quad W_k = E_k + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3. \quad (2.7.14)$$

La suite de processus f) est représentée dans (2.7.3) par le terme

$$\Phi^{(f)} = \sqrt{N_1}\,(\alpha_1)_{1k}\sqrt{N_2+1}\,(\alpha_2^*)_{kn}\sqrt{N_3+1}\,(\alpha_3^*)_{n1}. \quad (2.7.15)$$

Dans cette suite

$$W_n = E_n + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_3, \quad W_k = E_k + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3. \quad (2.7.16)$$

On obtient finalement l'expression suivante pour l'élément de matrice $\sum_k\sum_n \Phi_{kn}$:

$$\sum_k \sum_n \Phi_{kn} = \sqrt{N_1(N_2+1)(N_3+1)} \times$$
$$\times \sum_k \sum_n \Bigg[\frac{(\alpha_3^*)_{1k}(\alpha_2^*)_{kn}(\alpha_1)_{n1}}{(E_1-E_k+\hbar\omega_1-\hbar\omega_2)(E_1-E_n+\hbar\omega_1)} +$$
$$+ \frac{(\alpha_2^*)_{1k}(\alpha_3^*)_{kn}(\alpha_1)_{n1}}{(E_1-E_k+\hbar\omega_1-\hbar\omega_3)(E_1-E_n+\hbar\omega_1)} +$$
$$+ \frac{(\alpha_3^*)_{1k}(\alpha_1)_{kn}(\alpha_2^*)_{n1}}{(E_1-E_k+\hbar\omega_1-\hbar\omega_2)(E_1-E_n-\hbar\omega_2)} +$$
$$+ \frac{(\alpha_2^*)_{1k}(\alpha_1)_{kn}(\alpha_3^*)_{n1}}{(E_1-E_k+\hbar\omega_1-\hbar\omega_3)(E_1-E_n-\hbar\omega_3)} +$$
$$+ \frac{(\alpha_1)_{1k}(\alpha_3^*)_{kn}(\alpha_2^*)_{n1}}{(E_1-E_k-\hbar\omega_2-\hbar\omega_3)(E_1-E_n-\hbar\omega_2)} +$$
$$+ \frac{(\alpha_1)_{1k}(\alpha_2^*)_{kn}(\alpha_3^*)_{n1}}{(E_1-E_k-\hbar\omega_2-\hbar\omega_3)(E_1-E_n-\hbar\omega_3)} \Bigg]. \quad (2.7.17)$$

Supposons qu'il y a deux flux de photons : l'un dans l'état $s = 1$ (le rayonnement de pompage) et l'autre dans l'état $s = 2$ (le rayonnement de signal) et que $N_1 \gg N_2$. Quant aux photons dans l'état $s = 3$, ils sont supposés initialement absents ($N_3 = 0$). Dans cette hypothèse, la probabilité (2.7.2) peut s'écrire sous la forme

$$dw = \frac{2\pi}{\hbar} N_1 (N_2+1) \Big| \sum_k \sum_n [\ldots] \Big|^2 \frac{V\omega_3^2}{(2\pi c)^3 \hbar}\, d\Omega_3. \quad (2.7.18)$$

Dans cette expression [...] sont les crochets figurant dans (2.7.17) ; $d\Omega_3$ est l'intervalle d'angle solide dans les limites duquel est dirigée l'impulsion du photon γ_3. L'expression (2.7.18) décrit la probabilité d'un processus au cours duquel l'interaction entre l'électron et deux rayonnements (un rayonnement intense de pompage N_1 et un rayonnement faible de signal N_2) a pour effet une émission de rayonnement de pulsation $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. La probabilité de ce processus ($dw \sim N_1$) est d'autant plus grande que l'intensité du rayonnement de pompage

est plus élevée. Quant au rayonnement de signal, il peut être relativement faible ($dw \sim (N_2 + 1)$); la présence de ce rayonnement n'est importante que du point de vue de la « régulation » du processus (la présence de photons de pulsation ω_2 aura pour effet l'émission de photons de pulsation $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$).

Par analogie avec la génération paramétrique de la lumière on peut examiner d'autres processus cohérents (ou incohérents) à trois photons et en particulier les processus de génération du deuxième harmonique.

2.8. Interaction entre le rayonnement et les électrons libres

Envisageons un système constitué de gaz d'électrons libres et de photons. Un tel système est le siège de deux processus principaux dus à l'interaction entre le rayonnement et les électrons: la diffusion de la lumière sur un électron libre (effet Compton) et l'émission et l'absorption de lumière par l'électron qui se déplace avec une accélération grâce à son interaction avec d'autres électrons (effet de ralentissement). Il va sans dire que dans ce système auront également lieu des collisions non radiatives entre les électrons.

Effet Compton stimulé. Avant l'apparition de sources susceptibles de produire un rayonnement optique cohérent, suffisamment intense, comme les lasers, on étudiait l'effet Compton ordinaire (spontané) qui était considéré comme un mécanisme possible de l'absorption du rayonnement optique par le constituant électronique du plasma. Dans ce cas, le coefficient linéaire efficace d'absorption χ était évalué par la relation suivante:

$$\chi = r_0^2 n \Delta\varepsilon / \hbar\omega, \tag{2.8.1}$$

dans laquelle n est le nombre d'électrons par unité de volume, $\Delta\varepsilon$ l'énergie moyenne transmise à l'électron dans un acte élémentaire de diffusion, ω la pulsation du rayonnement. Si $\hbar\omega \gg kT_e$ (T_e étant la température du gaz électronique), on a $\Delta\varepsilon \approx (\hbar\omega)^2/mc^2 > 0$; si au contraire $\hbar\omega \ll kT_e$, on a $\Delta\varepsilon < 0$, et $|\Delta\varepsilon| \approx \hbar\omega kT_e/mc^2$. Dans le dernier cas, le gaz électronique ne « s'échauffe » pas, au contraire, il « se refroidit » (on dit qu'il y a l'effet Compton inverse). Les évaluations montrent que le coefficient χ est très faible (10^{-6} à 10^{-9} cm^{-1}) même pour des densités électroniques suffisamment élevées ($n \approx 10^{21}$ cm^{-3}).

Lorsqu'on utilise des faisceaux de lumière provenant du laser, le rôle de l'effet Compton devient plus grand et c'est l'effet Compton stimulé qui offre le plus grand intérêt et non pas l'effet spontané. L'effet Compton stimulé devient prépondérant pour une intensité I_1 suffisamment grande du rayonnement incident (plus I_1 est grand,

plus élevée est l'intensité I_2 du rayonnement secondaire, c'est-à-dire du rayonnement diffusé, qui stimule des transitions forcées).

La probabilité d'une diffusion Compton qui conduit à l'absorption d'un photon d'impulsion $\hbar\mathbf{k}_1$ et l'émission d'un photon d'impulsion $\hbar\mathbf{k}_2$ peut être représentée sous la forme

$$dw = cnN_1 (N_2 + 1)\, d\sigma \tag{2.8.2}$$

N_1 et N_2 étant les nombres d'occupation pour les états des photons ayant respectivement les impulsions $\hbar\mathbf{k}_1$ et $\hbar\mathbf{k}_2$; la section efficace $d\sigma$ est donnée par la formule de Thomson

$$d\sigma = \frac{r_0^2}{2}(1 + \cos^2\theta)\, d\Omega, \tag{2.8.3}$$

où θ est l'angle de diffusion. L'expression (2.8.2) se décompose en deux termes:
la probabilité de l'effet Compton spontané

$$dw_s = cnN_1\, d\sigma, \tag{2.8.4}$$

la probabilité de l'effet Compton stimulé

$$dw_i = cnN_1N_2\, d\sigma. \tag{2.8.5}$$

L'effet Compton stimulé peut être utilisé pour assurer une absorption suffisamment effective du rayonnement optique par les électrons du plasma. Dans ce dernier cas, le coefficient d'absorption χ_1 est évalué par la relation

$$\chi_1 \approx r_0^2 n I_1 \Delta\Omega / m\omega^2 \Delta\omega \tag{2.8.6}$$

dans laquelle $\Delta\Omega$ et $\Delta\omega$ sont respectivement l'intervalle d'angle solide et celui de pulsation du rayonnement optique (rappelons que $I_1 = c\hbar\omega N\Delta\omega/V$). L'accroissement d'énergie de l'électron par unité de temps dû à l'effet Compton stimulé peut facilement être déterminé à partir de (2.8.6):

$$\frac{dE}{dt} = \chi_1 I_1/n \approx r_0^2 I_1^2 \Delta\Omega / m\omega^2 \Delta\omega. \tag{2.8.7}$$

On peut appliquer cette relation pour évaluer l'échauffement du constituant électronique du plasma par le rayonnement optique. Lorsque le rayonnement traverse un gaz électronique, il se produit un déplacement vers le rouge du spectre du rayonnement qui est défini par la relation

$$\delta\omega/\omega = \chi_1 L, \tag{2.8.8}$$

où L est l'épaisseur de la couche du plasma.

L'effet Compton stimulé peut être utilisé non seulement pour l'absorption mais aussi pour une amplification de rayonnement optique à condition que soit assurée une compétition favorable aux

processus stimulés (voir à ce propos § 2.1). Si $f(E)$ est la fonction de distribution des électrons par énergies, cette compétition favorable doit avoir lieu à la condition

$$\frac{df}{dE} > 0 \tag{2.8.9}$$

qui correspond à la condition d'inversion de population que nous avons examinée au § 2.1. La possibilité d'amplification la plus intéressante offerte par l'effet Compton stimulé est liée à l'utilisation de la diffusion vers l'arrière (l'angle de diffusion est égal à 180°) sur des électrons relativistes. Dans ce cas, le coefficient linéaire d'amplification χ_2 est évalué comme suit :

$$\chi_2 \approx r_0^2 n I_1 \frac{df}{dE} \frac{m^2c^6}{\omega_1^3 E}. \tag{2.8.10}$$

Dans ces conditions il se produit un changement considérable de fréquence du rayonnement ; si ω_1 est la pulsation du rayonnement incident, la pulsation ω_2 du rayonnement amplifié (diffusé) est donnée par

$$\omega_2 = 4\omega_1 (E/mc^2)^2. \tag{2.8.11}$$

Soulignons que : 1) la pulsation ω_2 dépend de E et on peut donc la faire varier de façon continue en faisant varier l'énergie de l'électron ; 2) $\omega_2 \gg \omega_1$, puisque pour un électron relativiste $E \gg mc^2$. Soit un faisceau d'électrons obéissant à la distribution gaussienne (E_0 est l'énergie du maximum, Δ la largeur). Si $E_0 = 10$ MeV, $\Delta/E_0 = 10^{-4}$, $n = 10^9$ cm^{-3}, $\omega_1 = 10^{10}$ Hz, $I_1 = 3 \cdot 10^6$ W/cm^2, le gain d'amplification maximal se trouve égal à 0,3 cm^{-1}. Dans ce cas, la pulsation ω_2 du rayonnement amplifié est de $1{,}6 \cdot 10^{13}$ Hz.

Un cas particulier de l'effet Compton stimulé est la diffusion des électrons dans le champ d'une onde lumineuse stationnaire de forte intensité (connue sous le nom d'effet de Kapitsa-Dirac). Au premier ordre de cet effet, il se produit l'absorption d'un photon d'impulsion $\hbar\mathbf{k}$ et l'émission stimulée d'un photon d'impulsion $-\hbar\mathbf{k}$ avec une diffusion correspondante de l'électron. Un tel processus peut être interprété comme la diffraction des électrons sur une structure périodique particulière formée par l'onde lumineuse stationnaire.

Effet de ralentissement stimulé. Lorsqu'un électron se déplace dans le champ d'un autre électron (ainsi que dans le champ d'un ion, d'un atome ou d'un noyau), il subit un ralentissement et il y a donc émission de rayonnement. C'est un processus spontané. Mais ce sont les phénomènes se produisant lors du ralentissement ou de l'accélération de l'électron en présence d'un rayonnement auxiliaire (I_2, ω_2) qui offrent le plus grand intérêt. Dans ce cas, on observe des processus stimulés : l'absorption et l'émission stimulée de rayonnement de pulsation ω_2. Ces processus constituent l'essentiel de l'effet de ralentissement stimulé. Observons que l'effet de ralen-

tissement stimulé peut faire intervenir tant un seul photon que plusieurs photons.

Le coefficient linéaire de l'absorption due à l'effet de ralentissement stimulé est évalué par la relation suivante:

$$\chi = \frac{nn_0\hbar\omega_2}{I_2} \langle(\sigma_a - \sigma_{ir})\, v\rangle. \tag{2.8.12}$$

Dans cette relation, n_0 est la densité des centres de diffusion dont le champ provoque le freinage des électrons, v la vitesse de l'électron, σ_a et σ_{ir} sont les sections efficaces respectivement de l'absorption et de l'émission stimulée d'un photon d'énergie $\hbar\omega_2$ en présence d'un rayonnement d'intensité I_2; $\langle\ldots\rangle$ désigne une moyenne sur la distribution des vitesses électroniques. Si les électrons sont freinés par suite des collisions électroniques, le facteur nn_0 figurant dans l'expression (2.8.12) doit être évidemment remplacé par le facteur n^2. Suivant la compétition des processus stimulés, le coefficient χ peut prendre soit une valeur positive (absorption de rayonnement) soit une valeur négative (amplification de rayonnement).

Remarquons qu'en comparant l'effet de ralentissement stimulé avec l'effet Compton stimulé on s'aperçoit que ce dernier semble être plus intéressant parce qu'il devient prépondérant pour des intensités de rayonnement suffisamment grandes. Pourtant, l'effet de ralentissement stimulé peut jouer un rôle important dans un plasma relativement dense puisque pour cet effet $\chi \sim n^2$, alors que pour l'effet Compton $\chi \sim n$.

Différences entre les processus d'interaction du rayonnement avec des électrons liés et ceux avec des électrons libres. Lorsqu'on passe des électrons liés aux électrons libres, toutes les conclusions fondamentales de la théorie restent valables: en particulier, on doit toujours utiliser l'hamiltonien d'interaction (2.4.6), les éléments de matrice (2.4.24) et (2.4.25), les approximations correspondantes de la méthode des perturbations [les expressions (2.3.29), (2.3.37), (2.3.38)], etc. Toutefois, on constate aussi des différences de principe.

Tout d'abord, si l'on considérait auparavant les transitions électroniques entre les états liés, on considère maintenant les transitions dans un spectre continu qu'on appelle transitions libres-libres. Indiquons trois traits caractéristiques de ces transitions. Premièrement, il devient possible de faire varier continuellement l'énergie de l'électron et par conséquent l'énergie du photon; autrement dit, en utilisant les transitions libres-libres, l'expérimentateur peut faire varier de façon continue la fréquence du rayonnement optique absorbé ou émis. Deuxièmement, le calcul des éléments de matrice des électrons se trouve considérablement simplifié parce que la forme des fonctions d'onde des électrons libres est bien connue.

Troisièmement, le rôle des lois de conservation devient plus important, parce que le déroulement des processus est maintenant déterminé non seulement par la condition de conservation de l'énergie mais aussi par celle de conservation de l'impulsion.

Analysons de plus près cette dernière circonstance. Supposons qu'on considère le processus d'absorption à un seul photon. Supposons que l'état initial du système est défini par les quantités N_1, $\mathbf{p}_1$ (où N_1 est le nombre de photons d'impulsion $\hbar\mathbf{k}_1$ et $\mathbf{p}_1$ l'impulsion de l'électron) et l'état final par les quantités $N_1 - 1$, $\mathbf{p}_2$. La condition de conservation de l'énergie et celle de l'impulsion sont dans ce cas de la forme

$$\left.\begin{aligned} \hbar k_1 c + p_1^2/2m &= p_2^2/2m, \\ \hbar\mathbf{k}_1 + \mathbf{p}_1 &= \mathbf{p}_2. \end{aligned}\right\} \qquad (2.8.13)$$

Il n'est pas difficile de se convaincre que le système (2.8.13) est un système incompatible. Cela signifie que l'absorption à un seul photon ou l'émission à un seul photon lors de l'interaction avec un électron libre est interdite par les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion. Pour pouvoir réaliser les processus à un seul photon, il faut disposer soit d'un électron lié, soit d'un électron en interaction avec une autre particule. En ce qui concerne les processus à deux photons mettant en jeu un électron libre, les lois de conservation les permettent; de plus, les lois de conservation déterminent sous plusieurs rapports l'allure de ces processus. C'est ainsi, par exemple, qu'en appliquant les seules lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion on peut déterminer la variation de la longueur d'onde du photon dans l'effet Compton pour un angle de diffusion θ donné :

$$\Delta\lambda = 4\pi\hbar \sin^2 (\theta/2)/mc.$$

TROISIÈME CHAPITRE

QUELQUES QUESTIONS DE PHYSIQUE DE LA MATIÈRE DANS L'ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE

3.1. Niveaux d'énergie des atomes et des molécules

Remarques générales sur les états énergétiques et le caractère de la dynamique atomique. La structure des états énergétiques est déterminée par le caractère du mouvement des particules de la matière, c'est-à-dire par le caractère de sa dynamique atomique.

Dans le cas d'un gaz d'atomes libres on peut distinguer deux types de mouvement : le mouvement de translation des atomes et le mouvement des électrons dans l'atome. L'énergie du mouvement de translation varie continuellement. Quant à l'énergie du mouvement des électrons, elle est quantifiée ; il en résulte un système de niveaux énergétiques de l'atome.

Dans le cas d'un gaz formé de molécules libres on peut distinguer quatre types de mouvement : le mouvement de translation des molécules, les rotations des molécules, les vibrations des atomes dans la molécule, le mouvement des électrons dans la molécule. L'énergie des trois derniers types de mouvements est quantifiée et le système de niveaux énergétiques de la molécule est donc assez compliqué. La base de ce système est constituée par les niveaux dus au mouvement des électrons (termes électroniques de la molécule) ; les distances entre ces niveaux sont égales à environ 1 eV. Au système de niveaux électroniques se superpose un système plus fin de niveaux vibrationnels avec des espacements de l'ordre de 0,1 eV et de niveaux rotationnels avec des espacements de l'ordre de 10^{-3} eV et moins. Les espacements des niveaux rotationnels sont d'autant plus faibles que le nombre d'atomes dans la molécule est plus grand.

En étudiant la dynamique des atomes dans les corps solides, on distingue dans le cas général les mouvements collectifs et les mouvements individuels. Les mouvements collectifs sont excités dans le réseau cristallin régulier que forment les atomes (ions, molécules) du cristal. Les mouvements collectifs se propagent dans le réseau de sorte que chacun d'eux met en jeu un grand nombre de particules à la fois. Les mouvements individuels sont caractéristiques des particules qui n'entrent pas dans la structure du réseau régulier. Ces particules, qui sont relativement peu nombreuses,

constituent des impuretés et, en général, les divers défauts (imperfections) du réseau cristallin. Les mouvements collectifs l'emportent d'autant plus sur les mouvements individuels que le cristal est plus parfait, c'est-à-dire que le nombre de défauts et d'imperfections qu'il comporte est plus petit.

Sur le plan énergétique, les mouvements collectifs sont caractérisés par des bandes de valeurs permises des énergies, c'est-à-dire par des bandes d'énergie permises. Les bandes d'énergie permises sont séparées par des bandes de valeurs interdites des énergies appelées bandes interdites. La présence de mouvements individuels peut faire apparaître, dans les bandes interdites, des niveaux énergétiques spatialement localisés (niveaux d'impuretés). Dans le cas général, la structure énergétique d'un cristal est assez complexe ; elle représente une combinaison de bandes d'énergie et de niveaux énergétiques.

Etats de l'électron dans l'atome. L'hamiltonien d'un atome peut s'écrire sous la forme

$$H = \sum_i \mathbf{p}_i^2/2m + U, \tag{3.1.1}$$

où

$$U = -\sum_i Ze^2/r_i + \sum_{i \neq j}\sum e^2/2r_{ij}. \tag{3.1.2}$$

Dans ces expressions, Ze est la charge du noyau, $\mathbf{p}_i$ l'opérateur impulsion du i-ième électron, r_i la distance du i-ième électron au noyau, r_{ij} la distance entre les i-ième et j-ième électrons.

Supposons que l'opérateur d'énergie potentielle U puisse être représenté sous la forme

$$U \approx \sum_i V(r_i). \tag{3.1.3}$$

Dans ce cas, l'hamiltonien H se décompose en une somme de termes correspondant à des électrons distincts $\left(H = \sum H_i\right)$ dont chacun se déplace dans le champ $V(r_i)$. Autrement dit, l'approximation (3.1.3) permet de réduire le problème à plusieurs électrons au problème à un seul électron et de parler des états dans l'atome d'un électron pris séparément.

Comme il a été dit au § 2.5, l'état de l'électron dans l'atome est défini par les nombres quantiques n, l, m et σ. Le nombre quantique orbital l détermine le moment angulaire M de l'électron par rapport au noyau (en mécanique quantique, au lieu de « moment angulaire de l'impulsion » il est convenu de dire tout simplement « moment angulaire ») : $M^2 = \hbar^2 l(l+1)$. Lorsque le nombre quantique principal n est donné, le nombre quantique orbital peut prendre n valeurs : $l = 0, 1, \ldots, n-1$. On convient d'appeler « électrons s » les électrons avec $l = 0$, « électrons p » les électrons avec $l = 1$,

« électrons d » les électrons avec $l = 2$, « électrons f » les électrons avec $l = 3$, « électrons g » les électrons avec $l = 4$ et « électrons h », les électrons avec $l = 5$, etc. Le nombre quantique magnétique m détermine la projection M_z du moment angulaire de l'électron sur une certaine direction : $M_z = \hbar m$. Le nombre de ces projections est fini ; les projections diffèrent entre elles par la quantité $\hbar$. Il en découle que pour l donné, le nombre m peut prendre $2l + 1$ valeurs : $m = -l, -l + 1, \ldots, l - 1, l$. Enfin, le nombre quantique de spin σ détermine la projection du spin de l'électron ; ces projections sont au nombre de deux seulement : $\sigma = -1/2$, $\sigma = 1/2$. Les nombres quantiques n, l, m correspondent aux trois degrés de liberté classiques de l'électron (mouvement orbital de l'électron) ; le nombre quantique de spin σ correspond à un degré de liberté complémentaire, c'est-à-dire au quatrième degré de liberté de l'électron. Ce dernier degré de liberté est de nature quantique ; il répond à un mouvement interne (mouvement de spin) de la particule qui n'a point d'analogue en mécanique classique et qui ne peut être comparé que d'une manière assez conventionnelle au mouvement de rotation d'une particule classique sur elle-même.

Atomes hydrogénoïdes. On appelle ainsi les atomes à un électron de valence (lithium, sodium, potassium, etc.). Cet électron est animé d'un mouvement dans le champ du noyau et des autres électrons qui forment une couche électronique compacte (reste atomique) caractéristique des gaz inertes. On peut admettre que l'électron de valence est sans effet sur les électrons de la couche électronique compacte ; dans ce cas, on aboutit au problème du mouvement d'un seul électron dans le champ coulombien, c'est-à-dire, de fait, au problème du mouvement de l'électron dans l'atome d'hydrogène. Ainsi, les atomes hydrogénoïdes représentent un cas où l'approximation (3.1.3) se trouve bien justifiée. Dans ces conditions, il suffit de conserver dans la somme (3.1.3) un seul terme répondant à l'électron de valence et d'utiliser pour cet électron le potentiel coulombien blindé.

Les états énergétiques d'un atome hydrogénoïde sont représentés par les niveaux d'énergie de l'électron de valence. Ils sont décrits par la relation

$$E_n = -Z^2me^4/2\hbar^2n^2. \tag{3.1.4}$$

Pour $n = 1$ on obtient le niveau énergétique fondamental. L'énergie égale à $Z^2me^4/2\hbar^2 = Z^2\ 13{,}6$ eV est l'énergie d'ionisation de l'atome.

Dégénérescence des niveaux. Levée de dégénérescence. Suivant (3.1.4), l'énergie d'un atome hydrogénoïde n'est déterminée que par le nombre quantique principal n. Il s'ensuit qu'au niveau E_n doivent correspondre plusieurs états de l'électron qui se distinguent

entre eux par les nombres quantiques l, m, σ. Désignons par g_n le nombre de ces états. Il est facile d'établir que

$$g_n = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 2n^2. \tag{3.1.5}$$

Il est convenu de dire que le niveau E_n est dégénéré. La quantité g_n est appelée multiplicité ou facteur de dégénérescence de l'état donné. Conformément à (3.1.5), le facteur de dégénérescence est égal à deux pour le niveau fondamental d'un atome hydrogénoïde, à huit pour le premier niveau ($n = 2$), etc.

En règle générale, la dégénérescence des niveaux énergétiques est liée à la symétrie du système atomique. C'est ainsi par exemple que la symétrie sphérique des champs intra-atomiques a pour effet de produire une dégénérescence suivant les nombres quantiques m et σ : l'énergie de l'atome ne dépend pas de l'orientation des moments angulaires orbital et de spin de l'électron. On considère d'ordinaire la dégénérescence en nombre quantique l comme « accidentelle », liée aux particularités de l'interaction coulombienne ; les états énergétiques de l'électron soumis à l'action des champs non coulombiens dépendent non seulement de n, mais aussi de l.

Les divers champs de forces (tant extérieurs qu'intérieurs) peuvent réduire le degré de symétrie d'un système. C'est ainsi par exemple que l'application d'un champ électrique extérieur fait apparaître une direction physiquement déterminée de sorte que la symétrie sphérique disparaît pour être remplacée par une symétrie cylindrique. Cette réduction de la symétrie du système a pour effet de lever (partiellement ou totalement) la dégénérescence des niveaux. Ceci se manifeste par la fission des niveaux énergétiques initiaux, c'est-à-dire par leur transformation en des ensembles de nouveaux niveaux qui sont moins dégénérés. La décomposition des niveaux énergétiques est connue sous le nom d'effet Stark lorsqu'elle se produit sous l'action d'un champ électrique extérieur et sous le nom d'effet Zeeman, lorsqu'elle est due à l'action d'un champ magnétique extérieur.

Etats énergétiques de l'atome (termes atomiques). Dans le cas général, l'atome doit être considéré comme un système corpusculaire caractérisé par un certain ensemble des niveaux énergétiques E_{LS}, où L et S sont respectivement le nombre quantique orbital et le nombre quantique de spin de l'atome ; ils décrivent respectivement le moment angulaire orbital et le moment angulaire de spin de l'atome. Les niveaux énergétiques de l'atome sont dégénérés avec une multiplicité $(2L + 1)(2S + 1)$. L'interaction entre les moments angulaires orbital et de spin de l'atome (dite interaction spin-orbite) a pour effet de lever partiellement la dégénérescence de sorte que le niveau d'énergie se décompose en plusieurs sous-niveaux ; on convient d'appeler multiplet l'ensemble de ces sous-niveaux. Pour

caractériser les différents sous-niveaux du multiplet on utilise un nombre quantique J qui correspond au moment total de l'atome ($\mathbf{M}_J = \mathbf{M}_L + \mathbf{M}_S$). Si $S \leqslant L$, le nombre J peut prendre les valeurs suivantes : $L + S$, $L + S - 1$, $L + S - 2$, . . ., $L - S$; au total $2S + 1$ valeurs. Le facteur de dégénérescence de chacun des sous-niveaux du multiplet est égal à $2J + 1$.

La figure 3.1 montre, à titre d'exemple, le multiplet obtenu à partir d'un niveau avec $L = 3$ et $S = 2$; les chiffres entre parenthèses indiquent la multiplicité de dégénérescence du niveau initial et de chaque sous-niveau du multiplet.

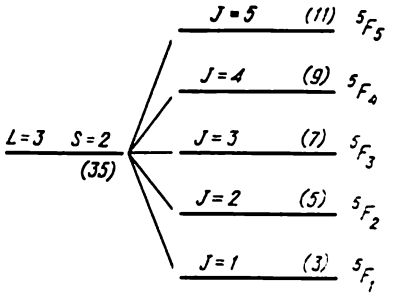


Fig. 3.1

Les sous-niveaux des multiplets sont généralement appelés termes atomiques. Indiquons les notations adoptées pour les termes atomiques. Les valeurs du nombre quantique orbital L sont désignées par les lettres : S (si $L = 0$), P ($L = 1$), D ($L = 2$), F ($L = 3$), G ($L = 4$), H ($L = 5$), etc. En haut, à gauche de la lettre, on met la quantité $2S + 1$ appelée multiplicité du terme et en bas, à droite, le nombre J :

$$^{2S+1}(S, P, D, \ldots)_J.$$

Par exemple, la notation $^2P_{1/2}$ se réfère à un terme atomique avec $L = 1$, $S = 1/2$ et $J = 1/2$. Les notations des termes atomiques sont également données sur la figure 3.1.

Configurations électroniques et termes atomiques. L'interaction électrostatique des électrons est généralement beaucoup plus forte que leur interaction magnétique. Dans ces conditions, on peut appliquer l'approximation dite de Russel et Sounders : le moment de spin et le moment orbital de l'atome peuvent être considérés comme des sommes respectives des moments de spin et des moments orbitaux des électrons :

$$\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i, \qquad \mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i. \tag{3.1.6}$$

Remarquons que $s_i = 1/2$; quant à la valeur de S elle dépend fortement de l'orientation mutuelle des spins des électrons.

Pour pouvoir décrire complètement l'état d'un atome à l'approximation de Russel et Sounders, il est nécessaire d'indiquer les nombres L, S, J pour l'ensemble de l'atome et les nombres n et l pour les électrons de cet atome, autrement dit, il faut définir l'en-

semble des états de tous ses électrons ou la configuration électronique.

Examinons à titre d'exemple la configuration électronique $1s2sp^2$. Cette configuration comprend quatre électrons caractérisés par les nombres quantiques suivants: 1) $n = 1$, $l = 0$; 2) $n = 2$, $l = 0$; 3) $n = 2$, $l = 1$; 4) $n = 2$, $l = 1$. L'exposant indique ici le nombre d'électrons dont les n sont identiques et les l sont identiques.

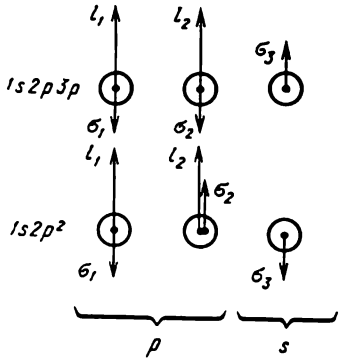


Fig. 3.2

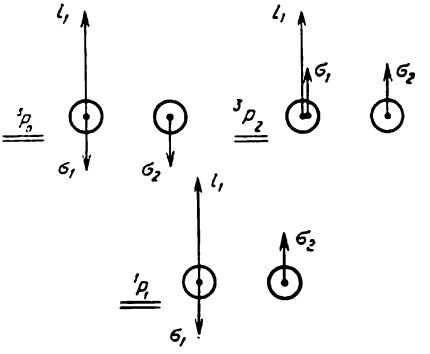


Fig. 3.3

Faisons quelques observations au sujet des relations qui existent entre les configurations électroniques et les termes atomiques. Premièrement, un terme donné peut être réalisé par différentes configurations électroniques. C'est ainsi par exemple que le terme $^2D_{3/2}$ est possible en particulier pour les configurations $1s2p3p$ et $1s2p^2$, comme on le voit sur la figure 3.2. Deuxièmement, pour une configuration donnée, plusieurs termes différents sont possibles. Par exemple, la configuration $1s2p$ aboutit notamment aux termes $^3P_0$, $^3P_2$, $^1P_1$, ce qui est visible sur la figure 3.3. Le nombre de termes possibles diminue lorsqu'on utilise des configurations où les électrons ont les mêmes n et les mêmes l, parce que le principe de Pauli exige que ces électrons possèdent des projections différentes soit du moment orbital soit du moment de spin. On peut montrer par exemple que la configuration $2p3p$ admet 6 termes: ^1S, ^3S, ^1P, ^3P, ^1D, ^3D, alors que la configuration $2p^2$ n'en admet que trois: ^1S, ^3P, ^1D. Il s'ensuit en particulier que lorsqu'on « ameublit » une configuration électronique, le nombre de termes possibles augmente. Autrement dit, le système de niveaux d'un atome excité est notablement plus riche que celui d'un atome non excité.

On dit que l'ensemble des électrons qui remplissent tous les états possibles de nombres n et l donnés est une « couche nl complè-

te ». Cet ensemble comporte $2(2l+1)$ électrons; les électrons de l'ensemble se distinguent entre eux par les nombres quantiques m et σ. En partant de (3.1.6) nous arrivons à la conclusion que dans une couche complète tous les moments de spin et tous les moments orbitaux des électrons sont compensés de sorte que $S = 0$ et $L = 0$. Cela signifie que les configurations électroniques répondant à des couches complètes n'admettent qu'un seul terme atomique: $^1S_0$. Exemples de couches complètes: $1s^2$, $2s^2$, $2p^6$, $3d^{10}$, etc.

Dans ce qui suit nous considérons les états fondamentaux (non excités) des atomes. Dans ce cas, on peut indiquer l'ordre dans lequel sont occupés les états électroniques, d'un atome à l'autre, au fur et à mesure que le numéro atomique de l'élément s'accroît. Cet ordre d'occupation des états est schématisé sur la figure 3.4 où il faut suivre le sens des flèches en passant des flèches supérieures aux flèches intérieures. Comme le montre cette figure, après avoir rempli la couche $3p$ par exemple les électrons occupent d'abord la couche $4s$ et ce n'est qu'ensuite qu'ils commencent à remplir la couche $3d$. Il en résulte la formation d'un groupe de métaux appelés métaux de transition. Ces métaux ont une propriété commune: leurs couches d ne sont occupées qu'en partie et pour cette raison leur moment magnétique est relativement élevé.

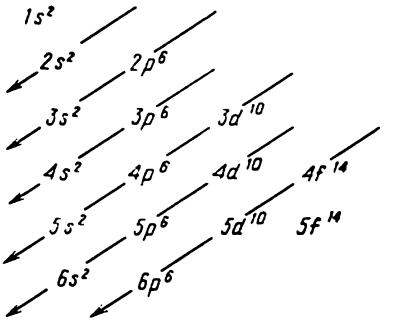


Fig. 3.4

Les atomes (ions) à couches internes incomplètes présentent un grand intérêt pour l'électronique quantique (voir § 4.6). Indiquons les métaux de transition de la famille du fer (la couche $3d$ est incomplète; elle est « interne » par rapport à la couche $4s$), les métaux de transition de la famille du palladium (couche $4d$ incomplète), les terres rares (couche $4f$ incomplète) et les transuraniens (les couches $5f$ et $6d$ sont incomplètes).

Termes électroniques d'une molécule biatomique. Représentons l'énergie de la molécule sous la forme d'une somme:

$$E = E^e + E^v + E^r + \dots \tag{3.1.7}$$

dans laquelle E^e est l'énergie des mouvements électroniques, E^v l'énergie des vibrations des atomes dans la molécule et E^r l'énergie de rotation de la molécule. La somme (3.1.7) peut comporter des

termes qui reflètent l'interaction entre les différents types de mouvement, par exemple un terme de rotation-vibration.

En première approximation, conservons dans la somme (3.1.7) seulement le terme E^e qui détermine les termes électroniques de la molécule. Remarquons qu'à la différence des termes atomiques qui sont des nombres, les termes électroniques de la molécule sont des fonctions de la distance entre les noyaux : $E^e = E^e(r)$. Le comportement qualitative de ces fonctions est montré sur la figure 3.5, où E_0 est l'énergie totale d'une paire d'atomes qui entrent en interaction. L'examen de cette figure montre : 1) que lors de la formation de la molécule, au cours du rapprochement progressif des atomes, les niveaux d'énergie se décomposent ; cela s'explique par une réduction de la symétrie du système : la symétrie sphérique de l'atome est remplacée par une symétrie axiale de la molécule, de sorte qu'on peut parler ici de l'effet Stark, c'est-à-dire de la décomposition des niveaux sous l'effet d'un champ électrique de la molécule ; 2) que certains états $E^e(r)$ ne présentent pas de minimum (courbes *3* et *4* de la figure) ; dans ces états, la molécule n'est pas réalisée. L'énergie minimale E_1 est obtenue sur la courbe *1*, pour laquelle r_0 est la distance d'équilibre entre les atomes (ou plus exactement, entre les noyaux) dans la molécule.

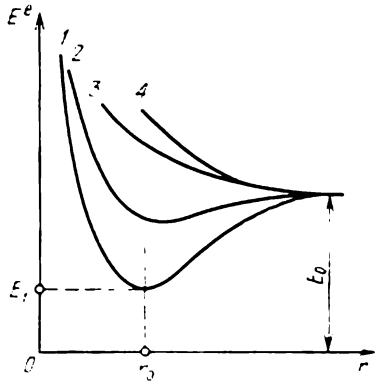


Fig. 3.5

Les termes électroniques d'une molécule biatomique sont caractérisés par le nombre quantique Λ qui correspond à la valeur absolue de la projection du moment sur l'axe de la molécule ; ces termes sont désignés par les lettres Σ (si $\Lambda = 0$), Π ($\Lambda = 1$), Δ ($\Lambda = 2$), etc. Si l'on néglige l'interaction spin-orbite, le nombre quantique de spin S garde son sens, puisque lors du processus de formation de la molécule ce ne sont pas les mouvements de spin mais les mouvements orbitaux qui changent.

Indiquons à titre d'exemple quelques termes électroniques de la molécule : $^3\Sigma$ est l'état de $\Lambda = 0$, $S = 1$, le facteur de dégénérescence $2S + 1 = 3$; $^3\Pi$ est l'état de $\Lambda = 1$, $S = 1$, le facteur de dégénérescence $2(2S + 1) = 6$. L'apparition du facteur 2 dans le dernier facteur de dégénérescence s'explique par la dégénérescence par rapport à deux directions le long de l'axe de la molécule puisqu'on suppose ici que la molécule est formée par une paire d'atomes identiques. Si les atomes de la molécule sont différents, cette dégénérescence est levée.

Structures vibrationnelle et rotationnelle des termes d'une molécule biatomique. A l'approximation harmonique, l'énergie du mouvement de vibration d'une molécule biatomique a pour expression

$$E^{v} = \hbar\omega_{\Lambda S}(v + 1/2), \tag{3.1.8}$$

où $v = 0, 1, 2, \ldots$ est le nombre quantique de vibration, $\omega_{\Lambda S}$ la pulsation des vibrations pour un état déterminé par les nombres quantiques Λ, S.

La figure 3.6 représente l'un des termes électroniques $E^{e}(r)$; son énergie correspondant à la distance d'équilibre entre les noyaux est désignée par E_0. Sur la même figure est représenté un système de niveaux vibrationnels répondant aux vibrations dans le « puits de potentiel », que comporte la courbe de $E^{e}(r)$. Au voisinage du minimum de la courbe, les vibrations sont harmoniques (la courbe affecte la forme d'une parabole) et l'énergie des niveaux de vibration satisfait à la relation (3.1.8). Pourtant, au fur et à mesure que leur énergie augmente, les vibrations deviennent de plus en plus anharmoniques et, finalement, les distances entre les niveaux vibrationnels deviennent de plus en plus petites. Pour $E^{v} = E_d + \hbar\omega_{\Lambda S}/2$, la molécule se dissocie (E_d désigne ici l'énergie de dissociation de la molécule pour l'état Λ, S).

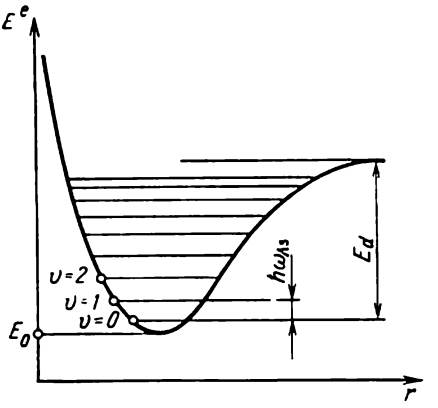


Fig. 3.6

L'énergie du mouvement de rotation d'une molécule biatomique s'exprime par

$$E^{r} = (\hbar^2/2L_{\Lambda S})\, j\,(j+1), \tag{3.1.9}$$

où $j = 0, 1, 2, \ldots$ est le nombre quantique de rotation, $L_{\Lambda S}$ le moment d'inertie du rotateur pour l'état Λ, S ($L_{\Lambda S} = \mu r^2_{\Lambda S}$, où $r_{\Lambda S}$ est la distance d'équilibre entre les noyaux de la molécule, μ la masse réduite des noyaux). Le facteur

$$\Delta E^{r} = \hbar^2/2L_{\Lambda S} \tag{3.1.10}$$

est dit constante de rotation; il caractérise la distance entre les niveaux rotationnels inférieurs. Remarquons que les niveaux du rotateur sont $2j + 1$ fois dégénérés.

Compte tenu de tous les types de mouvements, un niveau énergétique distinct de la molécule est déterminé par quatre nombres

quantiques: Λ, S, v, j. Le facteur de dégénérescence du niveau $E_{\Lambda S v j}$ est égal à $(2S+1)(2j+1)$. Conformément aux relations (3.1.7) à (3.1.9), l'énergie du niveau a pour expression

$$E_{\Lambda S v j} = E^{e}_{\Lambda S} + \hbar\omega_{\Lambda S}\left(v + \frac{1}{2}\right) + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2_{\Lambda S}} j(j+1). \qquad (3.1.11)$$

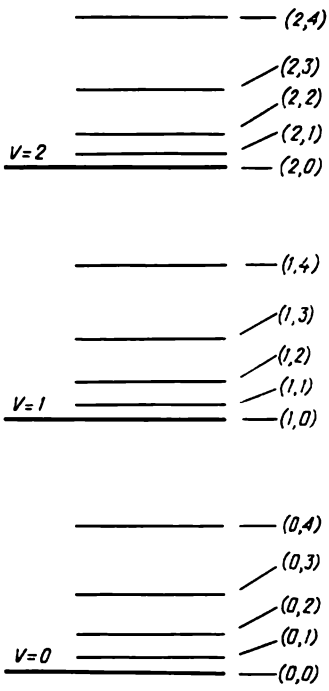


Fig. 3.7

Evaluons le rapport $\Delta E^{r}/\hbar\omega$. En considérant l'oscillateur d'une façon classique, écrivons $\hbar\omega \approx \hbar\sqrt{\eta/M}$, où η est le coefficient de couplage et M la masse du noyau. La quantité η peut être évaluée à partir de la condition $E' \approx \eta r_0^2$, où E' est l'énergie liée au mouvement de l'électron périphérique. Cette énergie est aussi définie par la relation $E' \approx \hbar^2/mr_0^2$, m étant la masse de l'électron. On a donc $\hbar\omega \approx \hbar^2/r_0^2\sqrt{Mm}$. Puisque $\Delta E^{r} \approx \hbar^2/Mr_0^2$, on en déduit l'évaluation cherchée:

$$\Delta E^{r}/\hbar\omega \approx \sqrt{m/M} \approx 10^{-2}. \qquad (3.1.12)$$

En posant $r_0 = 10^{-8}$ cm, $M = 10^4\, m$, on trouve $\hbar\omega \approx 0{,}1$ eV. En portant ce résultat dans (3.1.12) on obtient $\Delta E^{r} \approx 10^{-3}$ eV. Ainsi, le spectre énergétique de la molécule, défini par la relation (3.1.11), représente une structure de termes électroniques à laquelle est superposée une structure fine de niveaux vibrationnels. La figure 3.7 représente une sous-structure de vibration-rotation caractéristique de l'un des termes électroniques de la molécule; le premier chiffre mis entre parenthèses indique le nombre quantique de vibration v et le deuxième, le nombre quantique de rotation j.

Les valeurs (en électrons-volts) des grandeurs ΔE^{r}, $\hbar\omega$ et E_d sont rassemblées dans le tableau 3 pour quelques molécules biatomiques. Observons que la valeur de l'énergie de dissociation E_d peut servir à l'évaluation de la distance entre les termes électroniques.

Molécules polyatomiques. On appelle molécules polyatomiques les molécules constituées par trois atomes (noyaux) ou plus. On distingue les molécules polyatomiques non linéaires et les molécules polyatomiques linéaires; dans le dernier cas, tous les noyaux sont disposés sur une ligne droite. Soit N le nombre de noyaux dans la molé-

cule. Une telle molécule possède $3N$ degrés de liberté classiques. Dans le cas d'une molécule non linéaire, ces degrés de liberté sont répartis comme suit : 3 degrés de liberté de translation, 3 degrés de liberté de rotation et $3N - 6$ degrés de liberté de vibration, alors que pour une molécule linéaire on a 3 degrés de liberté de translation, 2 degrés de liberté de rotation et $3N - 5$ degrés de liberté de vibration.

Tableau 3

Molécule	ΔE^r	$\hbar\omega$	E_d
H_2 (hydrogène)	$7{,}5\cdot10^{-3}$	$5{,}4\cdot10^{-1}$	4,5
N_2 (azote)	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$2{,}9\cdot10^{-4}$	7,4
O_2 (oxygène)	$1{,}8\cdot10^{-4}$	$1{,}9\cdot10^{-1}$	5,1
F_2 (fluor)	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-1}$	1,6

Les vibrations de chaque noyau dans la molécule peuvent être considérées comme une superposition des vibrations harmoniques de fréquences déterminées qu'on appelle vibrations normales. Le nombre de vibrations normales et, par conséquent, le nombre de fréquences normales est égal au nombre de degrés de liberté de vibration de la molécule. L'emploi des vibrations normales permet de substituer au système de N noyaux vibrants mutuellement liés un ensemble de $3N - 6$ (ou $3N - 5$) oscillateurs harmoniques normaux, indépendants l'un de l'autre. Il faut souligner que chaque noyau participe à toutes les vibrations normales et que, d'autre part, chaque vibration normale est le résultat du mouvement de tout l'ensemble de noyaux. Les vibrations normales fournissent un exemple typique de mouvements collectifs.

Expliquons sur l'exemple d'un oscillateur classique de N noyaux de masse m le sens du passage des vibrations réelles aux vibrations normales. A l'approximation harmonique, l'énergie d'un tel oscillateur a pour expression

$$E = \frac{m}{2}\sum_{n}^{N}\left(\frac{d\xi_n}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}\sum_{n}\sum_{n'}\eta_{nn'}\xi_n\xi_{n'}, \qquad (3.1.13)$$

où ξ_n est le déplacement du n-ième noyau par rapport à la position d'équilibre, $\eta_{nn'}$ le coefficient de couplage entre les n-ième et n'-ième noyaux. Mathématiquement, la décomposition en vibrations normales correspond au passage des déplacements ξ_n à de nouvelles coordonnées g_k :

$$\xi_n = \sum_{k=1}^{3N-6} A_{nk}g_k, \qquad (3.1.14)$$

où A_{nk} sont des coefficients qu'on choisit de manière que l'énergie (3.1.13) prenne la forme

$$E=\frac{m}{2}\sum_{k}^{3N-6}\left[\left(\frac{dg_k}{dt}\right)^2+\omega_k^2 g_k^2\right]=\sum_k E_k, \qquad (3.1.15)$$

c'est-à-dire se transforme en une forme quadratique ne comportant pas de termes croisés. Dans cette expression, g_k sont les coordonnées normales, ω_k les pulsations normales, E_k est l'énergie du k-ième oscillateur linéaire normal.

A chaque vibration normale correspond un type déterminé de mouvements vibratoires des noyaux de la molécule. La figure 3.8

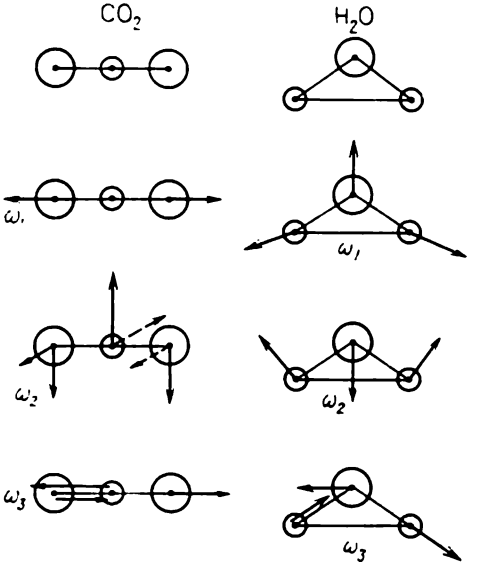


Fig. 3.8

montre les types de mouvements vibratoires pour les molécules de gaz carbonique (CO_2) et d'eau (H_2O). Pour la molécule CO_2, le nombre de vibrations normales est égal à quatre ; l'énergie des vibrations de pulsation ω_2 est dans ces conditions doublement dégénérée. La molécule H_2O se caractérise par trois vibrations normales non dégénérées. Indiquons les valeurs pour toutes les pulsations normales des molécules CO_2 et H_2O :

pour CO_2 : $\hbar\omega_1 = 0{,}163$ eV (vibrations symétriques) ; $\hbar\omega_2 = 0{,}078$ eV (vibrations de déformation), $\hbar\omega_3 = 0{,}276$ eV (vibrations antisymétriques) ;

pour H_2O : $\hbar\omega_1 = 0{,}205$ eV, $\hbar\omega_2 = 0{,}474$ eV, $\hbar\omega_3 = 0{,}488$ eV.

Lorsqu'on passe aux molécules polyatomiques, le moment d'inertie augmente, il en résulte une diminution de la distance entre les niveaux rotationnels.

L'énergie de rotation d'une molécule non linéaire, dont les trois moments d'inertie sont différents, est décrite par une expression assez compliquée. Dans le cas plus simple où deux moments d'inertie sont identiques (modèle d'une toupie symétrique), les niveaux rotationnels ont pour expression

$$E^{\mathrm{r}} = \frac{\hbar^2}{2}\left[\frac{1}{L_1} j(j+1) + \left(\frac{1}{L_2} - \frac{1}{L_1}\right)K^2\right], \qquad (3.1.16)$$

où L_1 sont deux moments d'inertie identiques, L_2 est le troisième moment d'inertie, K et j sont les nombres quantiques de rotation ($K = 0, 1, 2, \ldots$; $j = K, K+1, K+2, \ldots$). Dans le cas particulier, où les trois moments d'inertie sont identiques (toupie sphérique), ainsi que pour les molécules linéaires, l'énergie E^{r} est quantifiée de la même manière que pour un rotateur simple, c'est-à-dire suivant (3.1.9).

Remarques sur l'aspect qualitatif du passage de la dynamique des molécules à celle du cristal. Deux procédés sont possibles pour effectuer ce passage. Le premier procédé consiste à augmenter progressivement le nombre d'atomes N dans la molécule. Le cristal obtenu dans ce cas se présente sous la forme d'une « molécule géante » (macromolécule). L'augmentation du nombre N provoque : a) une diminution du rôle relatif des degrés de liberté de translation et de rotation ; b) une augmentation du nombre de vibrations normales, une complication du spectre de fréquences normales, sa transformation en un spectre de fréquences des vibrations du réseau cristallin. Le deuxième procédé consiste à examiner les variations que subit la dynamique des molécules ordinaires lors de leur rapprochement qui aboutit finalement à la « condensation » des molécules en un cristal. Le premier procédé est plus rigoureux, alors que le deuxième est, en un certain sens, plus suggestif.

Soient des molécules biatomiques. Convenons d'appeler mouvements du type A les mouvements de translation et de rotation des molécules et mouvements du type B les mouvements de vibration. La molécule participe comme un tout aux mouvements du type A. L'énergie de ces mouvements est relativement petite, de l'ordre de 10^{-3} eV et moins. Les mouvements du type B se caractérisent par la dépendance vis-à-vis des détails de la structure moléculaire. L'énergie de ces mouvements est relativement élevée, de l'ordre de 0,1 eV. Lorsque les molécules se rapprochent l'une de l'autre, ce sont les mouvements du type A qui subissent des variations ; tout se passe comme si ces mouvements étaient « freinés » : l'influence des molécules voisines commence à empêcher les molécules de se déplacer et de tourner. A un certain stade de rapprochement on peut parler des « translations freinées » et des « rotations freinées » des molécules (ces notions sont utilisées dans l'étude de la dynamique atomique des

liquides). Lorsque les molécules se trouvent suffisamment proches l'une de l'autre, l'interaction entre leurs couches électroniques a pour effet de provoquer la formation d'une structure atomique ordonnée, c'est-à-dire d'un réseau cristallin; dans ces conditions, les translations freinées et les rotations freinées des molécules se transforment en vibrations des molécules. Il en résulte deux types de mouvements vibratoires: les vibrations des molécules dans le réseau cristallin (provenant des mouvements du type A ayant subi des variations notables) et les vibrations intramoléculaires (provenant des mouvements du type B ayant subi des variations relativement peu importantes). Le premier type de vibrations se caractérise par un spectre suffisamment flou, situé dans le domaine des fréquences relativement basses. Ce sont des vibrations dites acoustiques; elles sont responsables de la propagation des ondes élastiques (sonores) dans le cristal. Le deuxième type de vibrations se caractérise par une fréquence assez nettement exprimée et relativement élevée. Ce sont des vibrations dites optiques; elles sont responsables de l'absorption de la lumière par le cristal.

Le tableau que nous venons de donner décrit assez bien la situation pour les cristaux moléculaires dans lesquels les couplages intramoléculaires sont nettement plus forts que les couplages intermoléculaires. Dans le cas général, le passage des molécules au cristal s'avère sensiblement plus complexe; les mouvements du type B subissent eux aussi des variations considérables de sorte que les différences entre les vibrations acoustiques et les vibrations optiques diminuent. Dans de nombreux cas, le spectre de vibrations d'un réseau cristallin n'admet en général aucune subdivision en composantes acoustique et optique (voir § 3.3).

3.2. Cristaux (structure et types de liaisons)

Remarques générales sur les solides et les liquides. En parlant des corps solides ou des cristaux, il convient de mettre au tout premier plan la disposition ordonnée des atomes (ions, molécules) qui forment un réseau cristallin. Cette régularité de la structure atomique des cristaux détermine premièrement l'anisotropie des cristaux et deuxièmement la dynamique spécifique des atomes et par suite la structure spécifique des états énergétiques des cristaux.

L'anisotropie des cristaux, c'est-à-dire la variation de leurs propriétés physiques en fonction de la direction, nous oblige à représenter de nombreuses caractéristiques physiques du cristal sous forme de tenseurs de rang 2 et de rang plus élevé. C'est ainsi par exemple qu'à l'aide de tenseurs de rang 2 on décrit dans les cristaux la constante diélectrique, la perméabilité magnétique, la conductivité électrique, l'indice de réfraction et certaines autres grandeurs.

La spécificité de la dynamique atomique du cristal se manifeste par la prédominance des mouvements collectifs du type ondulatoire (des ondes élastiques, électroniques, de spin, etc.) qui se propagent assez librement dans le réseau cristallin. Cette spécificité a pour conséquence la structure des états énergétiques sous forme de bandes qui caractérise les cristaux et détermine à son tour les propriétés physiques particulières des cristaux.

Les cristaux sont classifiés: a) suivant le caractère de symétrie ou, autrement dit, d'après le type de réseau cristallin; b) suivant le type de liaisons interatomiques (on distingue les cristaux ioniques,

les cristaux de valence, les cristaux métalliques, les cristaux moléculaires, les cristaux à liaison hydrogène) ; c) suivant la valeur de la conductivité électrique (on distingue les conducteurs, les semiconducteurs et les diélectriques).

Quant aux liquides, on leur réserve une place intermédiaire entre les cristaux et les gaz. Pourtant, on doit avoir en vue que d'après

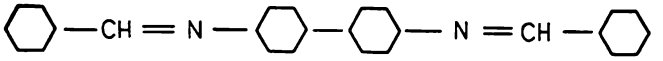


Fig. 3.9

certaines de ses propriétés le liquide se rapproche plus du corps solide que du gaz. On en trouve la preuve dans le fait que les valeurs des densités, des chaleurs spécifiques, des coefficients de dilatation volumétrique des liquides et des cristaux sont proches les unes des autres. On sait aussi que la chaleur de fusion est notablement inférieure à celle de vaporisation. Tous ces faits sont des conséquences

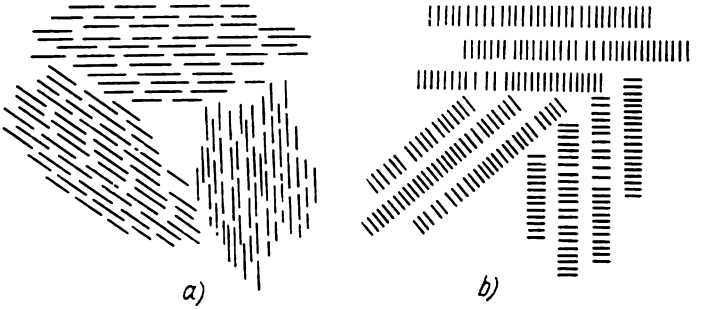


Fig. 3.10

du caractère similaire des forces de cohésion interatomique dans les cristaux et dans les liquides. L'ordre qui caractérise la disposition des atomes du liquide et qui est connu sous le terme d'« ordre local » (ou à petite distance) est aussi une conséquence de cette similitude.

L'ordre local suppose la disposition ordonnée d'un certain nombre d'atomes voisins d'un atome choisi arbitrairement. A l'inverse des cristaux, cette disposition ordonnée par rapport à l'atome choisi ne se conserve pas lorsqu'on s'éloigne de cet atome, mais à de petites distances elle est parfaitement similaire à la disposition des atomes du corps considéré lorsqu'il est à l'état solide.

Cette similitude des états liquide et solide a fait apparaître le terme de « quasi-cristallinité » du liquide. Toutefois il ne convient pas d'abuser de ce terme. Premièrement, l'état liquide occupe un

large domaine de températures et il est impossible de s'attendre à ce que les propriétés de structure et dynamiques du liquide soient les mêmes dans tout ce domaine. Au voisinage de l'état critique le liquide doit évidemment perdre sa similitude avec le solide et passer progressivement à l'état gazeux. Deuxièmement, la notion de quasi-cristallinité n'est applicable aux divers liquides qu'à différents degrés; c'est ainsi par exemple que la quasi-cristallinité de l'eau est plus marquée que celle d'un métal fondu.

L'ordre local dans la disposition des atomes n'entraîne pas l'anisotropie du liquide; le liquide est un milieu isotrope. Une exception est constituée par le cas des cristaux dits liquides qui représentent un état particulier dans lequel le corps possède des propriétés de structure intermédiaires entre les propriétés d'un cristal et celles d'un liquide ordinaire. Dans un tel état peuvent se trouver certaines substances organiques dans un intervalle de température bien déterminé pour chaque composé concret. Ces substances ont des molécules linéaires de forme allongée comme par exemple la molécule de dibenzalbenzidine représentée par la figure 3.9 (les hexagones désignent ici les noyaux benzéniques). Indiquons deux types de cristaux liquides: nématique (fig. 3.10, *a*) et smectique (fig. 3.10, *b*). Dans les deux types, on observe un ordre d'orientation étalé; en outre dans la phase smectique il existe des plans équidistants dans lesquels sont fixés les centres des molécules (les axes longitudinaux des molécules sont perpendiculaires à ces plans). Une seule et même substance peut se trouver dans deux phases de cristal liquide, dans les différents intervalles de température.

Les cristaux, les cristaux liquides et les liquides représentent les différentes phases de l'état de la substance. L'état cristallin peut avoir à son tour des phases différentes: phases supraconductrice et non supraconductrice, ferromagnétique et paramagnétique, alliage ordonné et alliage désordonné, etc. Pour les cristaux liquides des phases différentes, les phases nématique et smectique, sont aussi possibles. L'état liquide n'a qu'une seule phase.

Le changement d'état est appelé transition (transformation) de phase. On distingue les changements d'état de première espèce et les changements d'état de seconde espèce. En cas de changements d'état de première espèce la densité et les fonctions thermodynamiques subissent des variations brusques, en forme de saut; ces changements s'accompagnent d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur de valeur finie. Dans la catégorie de tels changements se rangent les transitions de phase suivantes: cristal $\rightleftarrows$ phase smectique $\rightleftarrows$ phase nématique $\rightleftarrows$ liquide $\rightleftarrows$ gaz. Lors des changements d'état de seconde espèce, la densité et les fonctions thermodynamiques varient de façon continue et aucune chaleur n'est dégagée (absorbée). Les transitions à l'intérieur de l'état cristallin sont des exemples de changement d'état de seconde espèce.

Réseau cristallin. Le concept de réseau cristallin est fondé sur la notion de réseau de Bravais qui est formé par les intersections mutuelles de trois familles de plans parallèles et équidistants; les points d'intersection sont appelés nœuds du réseau. Un réseau de Bravais peut être obtenu au moyen des translations successives de l'un de

ses nœuds. Les nœuds du réseau sont décrits par la relation

$$\mathbf{n}_{m_1 m_2 m_3} = m_1\alpha_1 + m_2\alpha_2 + m_3\alpha_3, \qquad (3.2.1)$$

où m_i sont des nombres entiers et les vecteurs α_i forment une maille élémentaire.

La donnée de la maille définit de façon univoque le réseau cristallin. La réciproque n'est pas vraie : un réseau donné admet un nombre infini de mailles élémentaires différentes. Dans le cas du réseau de Bravais on peut toujours déterminer la maille élémentaire de façon qu'elle ne contienne qu'un seul nœud ; c'est la raison pour laquelle les réseaux de Bravais sont souvent définis comme des réseaux à mailles à un seul nœud. Pourtant, dans la pratique, la maille élémentaire est choisie de manière qu'elle reflète la symétrie maximale que possède le réseau donné. Une telle maille peut comporter plus d'un seul nœud, même dans le cas du réseau de Bravais.

Un réseau de type ordinaire peut être représenté sous la forme de plusieurs réseaux de Bravais identiques qui sont introduits les uns dans les autres et orientés de la même façon. La figure 3.11 montre

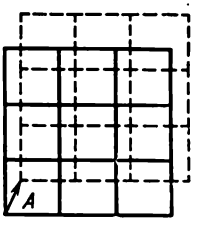


Fig. 3.11

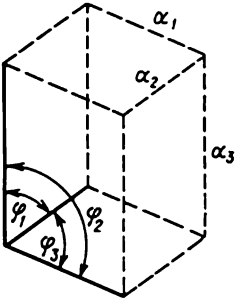


Fig. 3.12

un réseau à deux dimensions constitué par deux réseaux de Bravais quadratiques dont la disposition relative est déterminée par le vecteur **A**. Le vecteur **A** est appelé vecteur de base et les réseaux de type ordinaire sont dits réseaux à base. Dans le cas général, les vecteurs de base peuvent être en nombre quelconque. Les réseaux à base peuvent avoir lieu dans deux cas : lorsque la géométrie correspondante est réalisée (voir fig. 3.11) et lorsque les atomes de divers types forment leurs propres sous-réseaux. Le réseau à base peut être construit au moyen des mêmes translations que celles utilisées pour la formation des réseaux de Bravais qui le composent ; mais ce faisant il faut faire subir la translation non à un seul nœud, comme dans le cas d'un réseau de Bravais, mais à plusieurs nœuds, c'est-à-dire à la base définie par l'ensemble des vecteurs de base. Le réseau de Bravais

qui sert de base à un réseau à base donné détermine la symétrie de translation de ce réseau.

Il existe 14 types de réseaux de Bravais qui appartiennent à sept systèmes cristallographiques. Désignons par α_1, α_2, α_3 les longueurs des arêtes de la maille élémentaire et par φ_1, φ_2, φ_3 les angles que ces arêtes font entre elles (fig. 3.12). Enumérons les systèmes cristallins dans l'ordre de croissance du degré de symétrie:

1) système triclinique: $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$; $\varphi_1 \neq \varphi_2 \neq \varphi_3$,
2) système monoclinique: $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$, $\varphi_3 \neq \varphi_1 = \varphi_2 = \pi/2$,
3) système rhombique: $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$, $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \pi/2$,
4) système trigonal (rhomboédrique): $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$, $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 \neq \pi/2$,
5) système hexagonal: $\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$, $\varphi_1 = \varphi_2 = \pi/2$; $\varphi_3 = 2\pi/3$,
6) système tétragonal: $\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$, $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \pi/2$,
7) système cubique: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$, $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \pi/2$.

En optique, les cristaux tricliniques, monocliniques et rhombiques sont appelés cristaux biaxes alors que les cristaux trigonaux, hexagonaux et tétragonaux sont nommés cristaux uniaxes. Les cristaux uniaxiaux possèdent un axe de symétrie d'ordre relativement élevé (rappelons que l'axe est d'ordre n si l'objet est amené en coïncidence avec lui-même par rotation autour de cet axe d'un angle de $2\pi/n$). C'est ainsi que les cristaux trigonaux ont un axe de symétrie de 3-ième ordre, les cristaux tétragonaux, de 4-ème ordre, les cristaux hexagonaux, de 6-ème ordre.

Influence de la symétrie du réseau sur les propriétés décrites par les tenseurs de rang 2. Plusieurs propriétés des cristaux, dont les propriétés optiques, sont décrites par des tenseurs symétriques de rang 2. Dans le cas général, ces tenseurs ont six composantes indépendantes:

$$\begin{Bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} \end{Bmatrix}.$$

Par un choix approprié des axes de coordonnées on peut diagonaliser le tenseur, c'est-à-dire le ramener à la forme

$$\begin{Bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{Bmatrix}.$$

La symétrie du réseau cristallin peut provoquer la réduction ultérieure du nombre de composantes indépendantes du tenseur. C'est ainsi que dans le cas des cristaux uniaxes le nombre de composantes

peut être ramené à deux :

$$\begin{Bmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_1 & 0 \\ 0 & 0 & S_3 \end{Bmatrix}.$$

A cet effet, l'un des axes de coordonnées (à savoir l'axe des z) doit être choisi le long de l'axe de symétrie d'ordre le plus élevé. Dans le cas des cristaux à symétrie cubique, le nombre de composantes du tenseur se réduit à un :

$$\begin{Bmatrix} S & 0 & 0 \\ 0 & S & 0 \\ 0 & 0 & S \end{Bmatrix}.$$

Ceci est lié à la dégénérescence du tenseur de rang 2 en un scalaire. Ainsi, en ce qui concerne les propriétés décrites par les tenseurs de rang 2, le cristal à symétrie cubique peut être considéré comme un milieu isotrope. Il s'ensuit que les cristaux cubiques sont optiquement isotropes.

Réseau réciproque; zone de Brillouin. Le réseau réciproque est lié seulement à la symétrie de translation d'un réseau réel et non pas à sa base (s'il y en a une). Prenons un réseau de Bravais dont la maille à un seul nœud est définie par les vecteurs $\boldsymbol{\alpha}_1$, $\boldsymbol{\alpha}_2$, $\boldsymbol{\alpha}_3$. Le réseau réciproque est défini dans l'espace des vecteurs d'onde, sa maille élémentaire est donnée par les vecteurs $\boldsymbol{\beta}_1$, $\boldsymbol{\beta}_2$, $\boldsymbol{\beta}_3$ qui sont liés aux vecteurs $\boldsymbol{\alpha}_1$, $\boldsymbol{\alpha}_2$, $\boldsymbol{\alpha}_3$ par les relations

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{\beta}_1 &= (\boldsymbol{\alpha}_2 \times \boldsymbol{\alpha}_3)/v, \\ \boldsymbol{\beta}_2 &= (\boldsymbol{\alpha}_3 \times \boldsymbol{\alpha}_1)/v, \\ \boldsymbol{\beta}_3 &= (\boldsymbol{\alpha}_1 \times \boldsymbol{\alpha}_2)/v, \end{aligned}\right\} \tag{3.2.2}$$

où $v = \boldsymbol{\alpha}_1 (\boldsymbol{\alpha}_2 \times \boldsymbol{\alpha}_3)$ est le volume d'une maille du réseau réel. Les relations (3.2.2) sont équivalentes à la relation suivante :

$$(\boldsymbol{\alpha}_i \boldsymbol{\beta}_k) = \delta_{ik}. \tag{3.2.3}$$

On peut montrer que le produit des volumes des mailles du réseau réciproque et du réseau réel est égal à l'unité.

Le vecteur nœud $\boldsymbol{\tau}$ du réseau réciproque est nommé vecteur du réseau réciproque. Il détermine, dans le réseau réel, une famille de plans cristallins, parallèles entre eux, perpendiculaires au vecteur $\boldsymbol{\tau}$ et équidistants, espacés de $1/\tau$. A une direction dans le réseau réciproque correspond un plan dans le réseau réel et inversement.

Dans l'espace des vecteurs d'onde (dans l'espace du réseau réciproque) on définit une zone dite zone de Brillouin. Le volume d'une zone de Brillouin est égal à celui d'une maille du réseau réciproque

multiplié par $(2\pi)^3$. Pour obtenir une zone de Brillouin il est commode de multiplier au préalable par 2π toutes les dimensions géométriques du réseau réciproque, c'est-à-dire de passer aux vecteurs $\mathbf{b}_i = 2\pi\boldsymbol{\beta}_i$, et de construire ensuite la zone de Brillouin comme une maille qui présente, dans les directions des vecteurs $\mathbf{b}_i$, les dimensions $|\mathbf{b}_i|$ et pour laquelle le nœud du réseau réciproque sert de centre de symétrie. Ce qui vient d'être dit est illustré par la figure 3.13 qui représente pour le cas bidimensionnel une maille $(\mathbf{b}_1; \mathbf{b}_2)$ et une zone de Brillouin (elle est hachurée). Comme il découle de la construction de la zone de Brillouin, il n'existe pas à l'intérieur de la zone deux points qui puissent être liés par le vecteur $2\pi\boldsymbol{\tau}$.

Défauts dans les cristaux. Par défaut on entend toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin. On distingue les défauts

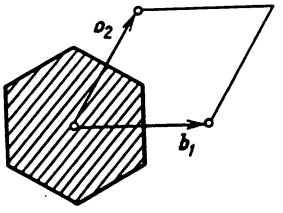


Fig. 3.13

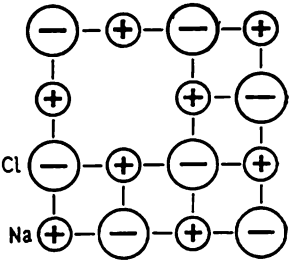


Fig. 3.14

ponctuels, les défauts linéaires et les défauts bidimensionnels. Indiquons trois types de défauts ponctuels: les vacances (lacunes), les atomes dans les interstices du réseau, les impuretés.

Il y a vacance lorsqu'un nœud du réseau n'est pas occupé par l'atome. La figure 3.14 montre à titre d'exemple une coupe à deux dimensions du réseau de chlorure de sodium (NaCl) présentant une vacance correspondant à l'absence d'ion Cl^-. Une telle vacance est dite anionique; elle se comporte comme un centre à charge positive et peut capturer (fixer) un électron. Si la capture de l'électron a eu lieu, la vacance anionique se trouve remplacée par un centre nommé centre F. Les centres F qu'on appelle aussi centres de couleur (de coloration) confèrent aux cristaux des propriétés optiques et électriques spécifiques.

L'atome dans l'interstice est un défaut provoqué par la pénétration d'un atome dans un réseau dont tous les nœuds sont occupés. L'atome qui s'est introduit dans le réseau se dispose quelque part entre les nœuds du réseau; dans ces conditions les atomes voisins s'écartent légèrement de leurs positions normales.

L'impureté c'est un atome ou un ion étranger. Deux cas sont à considérer: a) les atomes-impuretés se disposent dans les nœuds du réseau en se substituant aux atomes de la substance de base; leur répartition par les nœuds se fait statistiquement; b) les atomes-impuretés se disposent dans les interstices du réseau. Dans le premier cas on a une solution solide de substitution et dans le second cas, une solution solide intersticielle.

Les défauts linéaires sont représentés par des dislocations. Dans la catégorie des défauts bidimensionnels on range les limites des cristaux maclés, les séries de dislocations, les joints de grain (dans les échantillons polycristallins). La surface même d'un cristal peut être considéré elle aussi comme un défaut. Les réseaux stratifiés présentent un type particulier de défauts, [à savoir des fautes d'empilement des couches.

Cristaux ioniques. Les cristaux ioniques sont toujours des composés, par exemple, le chlorure de sodium (NaCl), l'oxyde de magnésium (MgO), le fluorure de lithium (LiF), etc. Lors de la formation de ces cristaux, les électrons passent des atomes ou des groupes d'atomes d'un type aux atomes d'un autre type si bien que le cristal ainsi obtenu est constitué d'ions positifs et d'ions négatifs qui forment leurs propres sous-réseaux (fig. 3.14). Les ions sont liés dans le réseau commun par l'interaction électrostatique surtout. L'énergie de liaison, c'est-à-dire l'énergie nécessaire à la décomposition du cristal en ions isolés, constitue par exemple 750 kJ/mol pour NaCl et 1000 kJ/mol pour LiF. Le plus souvent le degré d'ionisation des atomes dans un cristal ionique est tel que les ions du réseau se caractérisent par des couches électroniques complètes; c'est ainsi par exemple que dans le cristal de LiF les ions Li^+ ont la configuration électronique $1s^2$ et les ions F^- la configuration $1s^2 2s^2 p^6$.

Les couches électroniques des ions étant complètes, on observe une réduction considérable de la conductibilité électronique des cristaux ioniques; parmi ces cristaux il y a beaucoup de diélectriques. Les cristaux ioniques présentent une conductibilité ionique (les porteurs de charges sont des ions); à la différence de la conductibilité électronique, la conductibilité ionique augmente avec la température. Les cristaux ioniques sont transparents pour le rayonnement électromagnétique de grandes longueurs d'ondes jusqu'à une certaine longueur d'onde limite, après cela le cristal devient opaque. L'absorption principale (et en particulier l'absorption excitonique; voir § 3.5) tombe dans le domaine ultraviolet du spectre; pourtant le domaine visible peut comporter lui aussi des bandes d'absorption qui sont dues soit à des impuretés soit aux centres F et déterminent la coloration de nombreux cristaux ioniques. C'est ainsi par exemple que le corindon (Al_2O_3) n'est pas coloré à l'état pur, mais l'adjonction de différentes impuretés peut déterminer une couleur bleue (saphir), une couleur verte (émeraude) ou une couleur rouge (rubis). La

présence de centres F dans les cristaux de NaCl détermine leur couleur jaune.

Cristaux de valence. Dans les cristaux de valence les interactions des atomes sont dues aux liaisons covalentes.

Les semi-conducteurs (germanium, silicium et autres) sont des cristaux de valence. Parmi les cristaux de valence il y a aussi des diélectriques (par exemple, le diamant). Les cristaux de valence sont caractéristiques de nombreux composés organiques solides. L'énergie de liaison est comprise entre 500 et 1000 kJ/mol; par exemple, elle est de 710 kJ/mol pour le diamant et de 1100 kJ/mol pour le carbure de silicium (SiC). Par leurs propriétés optiques, les cristaux de valence sont proches des cristaux ioniques, toutefois dans le cas des semi-conducteurs, l'effet de photoconductivité, c'est-à-dire l'apparition de la conduction dans le cristal sous l'effet du rayonnement lumineux, est plus sensible.

Pour expliquer la nature de la liaison covalente, considérons la molécule d'eau (fig. 3.15). L'atome d'oxygène est représenté sur cette figure par deux « nuages électroniques » fusiformes correspondant à deux électrons p et chacun des atomes d'hydrogène est figuré par un « nuage électronique » sphérique répondant à l'électron s. La liaison entre les atomes apparaît dans cette molécule grâce au recouvrement mutuel des nuages électroniques des atomes en interaction, ce qui est montré par la hachure. On dit d'ordinaire que l'atome d'oxygène « détache » deux électrons pour la liaison et les atomes d'hydrogène un seul électron chacun; tout se passe comme si ces électrons étaient mis en commun par la molécule. En utilisant l'exemple de la molécule d'eau, on peut illustrer les deux propriétés principales de la liaison covalente: a) la saturation: le nombre de liaisons formées par un atome donné est déterminé par le nombre d'électrons que cet atome peut « détacher » pour la mise en commun (ce sont généralement des électrons des couches incomplètes; pour l'oxygène ce sont deux électrons p); b) la directivité: l'angle de 105° dans la molécule d'eau (voir la figure) est déterminé par l'orientation relative des nuages de deux électrons p. L'effet de saturation de la liaison covalente est à la base de la notion de valence largement utilisée en chimie.

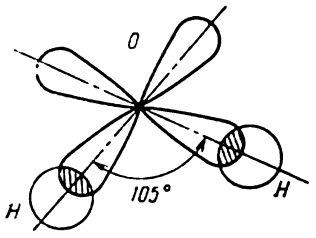


Fig. 3.15

Remarquons que lors de la formation d'une liaison covalente entre deux atomes différents, la mise en commun des électrons ne se fait pas d'une façon symétrique mais comme au profit de l'atome dont l'électronégativité est plus élevée; le recouvrement des nuages électroniques se produit précisément plus près du centre de cet atome. Ce déplacement de la charge électronique mise en commun vers l'atome d'électronégativité plus élevée permet d'introduire des charges effectives fractionnaires des atomes en interaction: par exemple, pour l'hydrogène chloré H (+0,17) Cl (—0,17). Lorsque la différence entre les électronégativités des atomes est grande, les valeurs des charges effectives peuvent s'accroître jusqu'à l'unité: le déplacement de la charge électronique mise en commun sera si marqué qu'on devra parler non pas de la mise en commun mais du transfert de l'électron d'un atome à un autre. Dans ce cas limite, on est de nouveau en présence d'une liaison ionique.

Cristaux métalliques. Dans les cristaux ioniques, les électrons ne sont pratiquement pas mis en commun ; dans les cristaux de valence, les électrons sont mis en commun par les groupes d'atomes ; dans les cristaux métalliques, les électrons de conduction sont mis en commun par l'ensemble du cristal. Cette mise en commun de caractère global provoque la formation d'une ossature de réseau ionique ; mais, à la différence des cristaux ioniques, cette ossature est « immergée » dans un gaz d'électrons de conduction. C'est l'interaction entre l'ossature ionique et les électrons de conduction qui détermine, conjointement avec l'interaction entre les ions, la nature des liaisons dans les cristaux métalliques.

Ces cristaux sont des conducteurs manifestes. L'énergie de liaison dans ces cristaux est en règle générale plus faible que dans les cristaux ioniques et les cristaux de valence ; par exemple, pour le sodium elle est de 100 kJ/mol. Toutefois dans les métaux de transition (couches internes incomplètes) l'énergie de liaison peut prendre une valeur élevée ; par exemple, pour le tungstène elle est de 880 kJ/mol. Les cristaux métalliques absorbent bien le rayonnement électromagnétique des fréquences les plus basses jusqu'au milieu environ du domaine ultraviolet ; à des fréquences plus élevées ils deviennent transparents. Les cristaux métalliques possèdent un pouvoir réflecteur élevé.

Cristaux moléculaires. Les cristaux moléculaires sont constitués par des groupes d'atomes que les liaisons covalentes fixent assez solidement dans les molécules. Deux faits sont importants ici : premièrement, toutes les liaisons covalentes sont « utilisées » à l'intérieur des molécules de sorte que pour l'interaction entre les molécules les liaisons covalentes ne sont plus disponibles ; deuxièmement, les molécules sont électriquement neutres et donc il n'y a aucune interaction coulombienne entre elles. Dans ces conditions, les liaisons intermoléculaires dans les cristaux sont réalisées par les forces de Van der Waals. Ainsi, les cristaux moléculaires sont caractérisés par la présence de deux types différents de liaisons : des fortes liaisons covalentes à l'intérieur des molécules (l'énergie de liaison est de 400 kJ/mol et plus) et des forces de Van der Waals relativement faibles qui s'exercent entre les molécules (l'énergie de liaison est de l'ordre de quelques kilojoules/mole). Les forces de Van der Waals ne se saturent pas et ne jouissent pas de propriétés directives. Puisque ce sont justement ces forces qui sont responsables de la formation du réseau cristallin, on comprend pourquoi les cristaux moléculaires se caractérisent par une faible solidité mécanique, une basse température de fusion et une compressibilité relativement élevée.

Indiquons quelques exemples de cristaux moléculaires : l'iode (J_2), le chlore (Cl_2), le bioxyde de carbone (CO_2), le méthane solide (CH_4). Les gaz inertes à l'état solide : l'argon, le krypton, le xénon

et autres, sont aussi des cristaux moléculaires. Dans ce cas, les liaisons covalentes sont en général inexistantes, il n'y a que les forces de Van der Waals. La figure 3.16 représente une maille élémentaire du réseau cristallin de l'iode. Les dimensions de la molécule J_2 indiquées sur cette figure et les distances entre les molécules illustrent le degré de compacité des molécules dans les cristaux moléculaires. Les états des électrons dans ces cristaux ne diffèrent que très peu de leurs états dans les molécules libres. Par leurs propriétés électriques, les cristaux moléculaires appartiennent aux diélectriques.

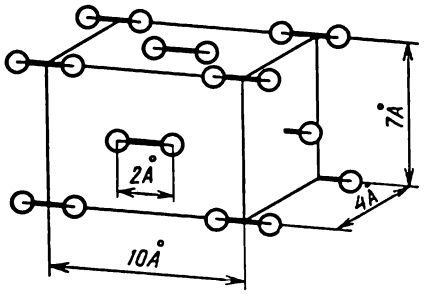


Fig. 3.16

On distingue plusieurs types de forces de Van der Waals: les forces d'orientation, de déformation et de dispersion. Les forces d'orientation prennent naissance entre les molécules polaires: deux molécules-dipôles exercent, l'une sur l'autre, un effet d'orientation puisque leurs extrémités de noms contraires s'attirent et celles de même nom se repoussent. Les forces de déformation apparaissent entre une molécule polaire et une molécule non polaire: la couche électronique de la molécule non polaire subit une déformation dans le champ de la molécule-dipôle, ce qui fait naître un moment dipolaire induit. Les forces de dispersion expliquent l'interaction entre les molécules non polaires; ces forces ne comportent aucune explication classique suggestive. Leur apparition peut être expliquée par l'interaction des « dipôles instantanés » qui prennent naissance dans les molécules au cours du mouvement des électrons.

Cristaux à liaisons d'hydrogène. Ces cristaux ressemblent aux cristaux moléculaires mais leurs interactions intermoléculaires mettent en jeu des liaisons dites d'hydrogène. A la différence des forces de Van der Waals, les liaisons d'hydrogène sont plus solides (l'énergie de liaison est près de 40 kJ/mol) et de plus, elles se caractérisent par la directivité et l'aptitude à la saturation.

La liaison d'hydrogène peut être considérée comme une liaison complémentaire qu'un atome d'hydrogène fixé dans la molécule par la liaison covalente peut former avec un atome d'un autre élément (fluor, oxygène, azote, soufre et autres) fixé dans une autre molécule. La liaison d'hydrogène constitue le principal type d'interaction entre les molécules d'eau (H_2O), d'hydrogène fluoré (HF), d'ammoniac (NH_3) et autres. Elle joue un rôle important dans des phénomènes tels que la polymérisation des composés fluorhydriques par exemple. Son rôle est aussi important dans l'explication des propriétés de certains cristaux ferro-électriques, par exemple des cristaux de diphosphate de potassium (connus sous le nom de cristaux KDP).

Le mécanisme de formation de la liaison d'hydrogène n'est pas encore complètement élucidé. Selon l'une des hypothèses, l'atome d'hydrogène dans la liaison O—H . . . O (le trait désigne ici la liaison covalente et les points désignent la liaison d'hydrogène) n'est pas localisé mais « étalé » dans l'espace entre les atomes d'oxygène. C'est dans cette « délocalisation » de l'atome d'hydrogène qu'on voit la cause de la liaison d'hydrogène.

3.3. Vibrations thermiques du réseau cristallin

Approximation adiabatique. L'hamiltonien d'un cristal comprenant N noyaux et ZN électrons peut s'écrire sous la forme

$$H = \frac{1}{2M}\sum_{i=1}^{N} \mathbf{P}_i^2 + \frac{1}{2m}\sum_{k=1}^{ZN} \mathbf{p}_k^2 + U_1(\{\mathbf{r}_k\}) + \\ + U_2(\{\mathbf{R}_l\}) + U_3(\{\mathbf{r}_k\}, \{\mathbf{R}_l\}). \qquad (3.3.1)$$

Dans cette expression, M est la masse du noyau, $\mathbf{P}_i$ l'opérateur impulsion du i-ième noyau, m la masse de l'électron, $\mathbf{p}_k$ l'opérateur impulsion du k-ième électron, $\{\mathbf{r}_k\}$ l'ensemble des coordonnées des électrons, $\{\mathbf{R}_l\}$ l'ensemble des coordonnées des noyaux. La fonction U_1 décrit l'interaction des électrons; elle a pour expression

$$U_1 = \frac{1}{2}\sum_{k \neq k'}\sum \frac{e^2}{r_{kk'}}, \qquad (3.3.2)$$

où $r_{kk'}$ est la distance entre les k-ième et k'-ième électrons. La fonction U_2 décrit l'interaction des noyaux et la fonction U_3 l'interaction entre les noyaux et les électrons.

Utilisons le fait que $M \gg m$ et que par conséquent le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Cela permet, en considérant le mouvement des électrons, d'admettre que les noyaux sont au repos et, en considérant le mouvement des noyaux, d'admettre que l'ensemble des électrons produit un champ moyen qui ne dépend pas des coordonnées des électrons distincts. Avec ces hypothèses, la fonction d'onde du cristal peut être représentée sous la forme du produit d'une fonction « nucléaire » et d'une fonction « électronique » :

$$\psi(\{\mathbf{r}_k\}, \{\mathbf{R}_l\}) = \Phi(\{\mathbf{R}_l\})\, \varphi(\{\mathbf{r}_k\}). \qquad (3.3.3)$$

Dans ces conditions, l'hamiltonien (3.3.1) peut être représenté comme la somme d'un hamiltonien « nucléaire » H_1 et d'un hamiltonien « électronique » H_2 :

$$H_1 = \frac{1}{2M}\sum_{i=1}^{N} \mathbf{P}_i^2 + U_2(\{\mathbf{R}_l\}), \qquad (3.3.4)$$

$$H_2 = \frac{1}{2m}\sum_{k} \mathbf{p}_k^2 + \frac{1}{2}\sum_{k \neq k'}\sum \frac{e^2}{r_{kk'}} + U_3(\{\mathbf{r}_k\}). \qquad (3.3.5)$$

La fonction U_3 décrit l'énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux qui sont au repos dans les nœuds du réseau cristallin.

Ainsi, au lieu de résoudre une équation de Schrödinger assez compliquée pour l'ensemble du cristal :

$$H\psi(\{\mathbf{r}_k\}, \{\mathbf{R}_l\}) = E^{\mathrm{cr}}\psi(\{\mathbf{r}_k\}, \{\mathbf{R}_l\}), \tag{3.3.6}$$

il suffit de résoudre deux équations plus simples :
pour les noyaux (pour le réseau cristallin)

$$H_1\Phi(\{\mathbf{R}_l\}) = E^{\mathrm{r}}\Phi(\{\mathbf{R}_l\}), \tag{3.3.7}$$

pour les électrons

$$H_2\varphi(\{\mathbf{r}_k\}) = E\varphi(\{\mathbf{r}_k\}), \tag{3.3.8}$$

avec

$$E^{\mathrm{cr}} = E^{\mathrm{r}} + E. \tag{3.3.9}$$

L'approximation que nous venons d'appliquer est nommée approximation adiabatique. En utilisant cette approximation, considérons les vibrations thermiques du réseau cristallin, en faisant abstraction des mouvements électroniques. Respectivement, au § 3.4 sera examiné le mouvement des électrons dans l'hypothèse que les noyaux sont au repos dans les nœuds du réseau.

Remarquons qu'à l'approximation adiabatique on considère rigoureusement parlant non pas des « noyaux dénudés » mais les noyaux et les électrons des couches entièrement remplies. Aussi, emploierons-nous souvent dans ce qui suit le terme d'« atome » au lieu du terme de « noyau ».

Passage des vibrations réelles aux vibrations normales. Le passage aux vibrations normales a été étudié au § 3.1 relativement aux molécules polyatomiques. On procède de la même façon pour étudier le passage aux vibrations normales dans un réseau cristallin.

L'introduction de vibrations normales correspond au passage de l'étude du mouvement des atomes oscillants isolés à l'étude des mouvements collectifs qui prennent naissance dans un cristal considéré comme un ensemble ordonné. Dans une structure idéale, tous les atomes sont physiquement égaux en droits de sorte que l'excitation de n'importe lequel des atomes doit être répartie dans toute la structure. En d'autres termes, tout mouvement d'un atome distinct stimulera des mouvements correspondants des atomes voisins ; il en résultera la propagation d'une onde dans le réseau cristallin, c'est-à-dire un mouvement collectif typique. L'ensemble des mouvements collectifs peut être représenté sous la forme d'une superposition d'ondes monochromatiques planes (appelées ondes normales). Une onde normale isolée a pour expression

$$\mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) \exp[-i\omega_\alpha(\mathbf{q})\, t + i\mathbf{qn}]. \tag{3.3.10}$$

L'onde normale est définie par la donnée du vecteur d'onde **q** et de la polarisation α (on remarquera l'analogie avec les ondes électromagnétiques). Les grandeurs **e** et ω sont respectivement le vecteur polarisation et la pulsation de l'onde ; le vecteur **n** fixe les nœuds du réseau cristallin. A chaque onde normale correspond un oscillateur normal ; rappelons à ce propos l'opération de décomposition d'un champ en oscillateurs que nous avons examinée au § 1.3.

En utilisant (3.3.10), représentons les déplacements thermiques réels du n-ième atome du réseau sous la forme d'une superposition des vibrations normales :

$$\xi_n = \sum_\alpha \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) \exp[-i\omega_\alpha(\mathbf{q})t + i\mathbf{qn}]. \qquad (3.3.11)$$

Le nombre total de vibrations normales est égal à $3N$ où N est le nombre d'atomes dans le cristal. L'indice α pouvant prendre trois valeurs, la somme sur **q** comporte N termes.

Le passage aux vibrations normales permet de considérer, sous l'aspect dynamique, un réseau de N atomes oscillants interdépendants comme un gaz formé de $3N$ oscillateurs harmoniques qui n'interagissent pas. Dans ces conditions, toutes les informations sur la dynamique du réseau sont concentrées dans les fonctions $\mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q})$ et $\omega_\alpha(\mathbf{q})$. C'est la fonction $\omega_\alpha(\mathbf{q})$ qui joue un rôle particulièrement important. La relation $\omega = \omega_\alpha(\mathbf{q})$ porte le nom de relation de dispersion ou de loi de dispersion.

Remarquons que le nombre fini de termes que comporte la somme sur **q** témoigne du caractère discret et borné de l'espace q (l'espace du réseau réciproque). La discontinuité de l'espace q provient du fait que l'espace ordinaire est borné (le cristal a un volume fini). Nous sommes ici en présence d'une analogie évidente avec le champ d'une onde lumineuse dans un volume fini (voir § 1.3). Le caractère borné de l'espace q est une conséquence du fait que l'espace ordinaire est discret ou autrement dit que le vecteur **n** est discret. Dans ce dernier cas, il n'y a pas d'analogie avec le champ d'onde lumineuse.

Pour nous assurer que l'espace q est borné, remarquons qu'aucune onde ayant une longueur inférieure à la double distance entre les atomes voisins ($\lambda_{\min} = 2a$) ne peut apparaître dans le réseau. On peut donc écrire

$$q_{\max} = 2\pi/\lambda_{\min} = \pi/a. \qquad (3.3.12)$$

Désignons par q_i les composantes du vecteur **q** ; alors, on obtient pour un réseau cubique

$$-\pi/a \leqslant q_i \leqslant \pi/a. \qquad (3.3.13)$$

On voit donc que les vecteurs d'onde sont bornés par un certain domaine de l'espace q, dont le « volume » est égal à $(2\pi/a)^3$ ou à $(2\pi)^3/v$, où v est le volume de la maille élémentaire du réseau. Ce domaine est une zone de Brillouin (voir § 3.2).

Conformément à (1.3.3), la discontinuité de l'espace q est mesurée par des mailles de « volume » $\Delta_0 = (2\pi)^3/V$. En divisant par Δ_0 le « volume » de la zone de Brillouin, on trouve le nombre de vecteurs $\mathbf{q}$:

$$(2\pi)^3/v\Delta_0 = V/v = N. \tag{3.3.14}$$

Remarquons qu'on considère souvent un espace q constitué par un grand nombre de zones de Brillouin, supposant dans ce cas que les points symétriques appartenant à deux zones différentes sont en fait équivalents. Puisque ces points diffèrent l'un de l'autre par le vecteur $2\pi m\boldsymbol{\tau}$ (où $\boldsymbol{\tau}$ est le vecteur du réseau réciproque et m un entier), il en résulte que les vecteurs $\mathbf{q}$ et $\mathbf{q} + 2\pi m\boldsymbol{\tau}$ sont physiquement équivalents et par conséquent

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q}) &= \mathbf{e}_\alpha(\mathbf{q} + 2\pi m\boldsymbol{\tau}), \\ \omega_\alpha(\mathbf{q}) &= \omega_\alpha(\mathbf{q} + 2\pi m\boldsymbol{\tau}). \end{aligned} \tag{3.3.15}$$

Vibrations acoustiques et vibrations optiques normales. Jusqu'ici nous avons considéré les réseaux de Bravais. Généralisons maintenant les résultats obtenus au cas d'un réseau à base définie par ν vecteurs de base (la maille élémentaire contient ν nœuds). Désignons par N le nombre total d'atomes et par N_1 le nombre de mailles ($N_1 = N/\nu$). Le réseau considéré est constitué par ν sous-réseaux de Bravais géométriquement identiques et introduits les uns dans les autres.

L'indice de polarisation α prend maintenant non pas 3 mais 3ν valeurs ; on dit qu'il y a 3ν branches des vibrations normales. Dans ce cas, les 3 branches (celles qui correspondent aux branches des vibrations dans le sous-réseau de Bravais) sont appelées branches acoustiques et les autres $3\nu - 3$ branches sont dites optiques. La présence de branches optiques n'est caractéristique que pour les réseaux à base ; dans le cas des réseaux de Bravais, ces branches n'existent pas. Le nombre de vibrations normales est égal, comme auparavant, à $3N$ et le nombre de vecteurs q à $3N/3\nu = N_1$.

Pour expliquer la différence qui existe entre les vibrations acoustiques et les vibrations optiques, considérons le cas où $q = 0$. A de telles vibrations correspondent des ondes de longueur infinie qui prennent naissance lorsque les sous-réseaux de Bravais sont déplacés comme un tout. Dans ces conditions, les vibrations acoustiques sont liées au déplacement simultané et identique de tous les ν sous-réseaux et, par conséquent, de l'ensemble du réseau ; la fréquence de ces vibrations est évidemment nulle. Quant aux vibrations optiques, elles sont liées au déplacement des sous-réseaux l'un par rapport à l'autre et leur fréquence est différente de zéro. On peut donc conclure que les branches acoustiques sont des branches des vibrations dont la fréquence s'annule lorsque $q \to 0$, alors que les branches optiques sont des branches dont la fréquence ne s'annule pas.

La figure 3.17 montre l'allure type de la fonction $\omega = \omega_\alpha(q)$ (les courbes de dispersion) pour $\nu = 3$. On voit sur cette figure 9 courbes correspondant à 9 branches des vibrations; les courbes *1*, *2*, *3* sont des branches acoustiques, les autres étant des branches optiques. La figure illustre bien les lois caractéristiques: les vibrations acoustiques sont à basses fréquences et les vibrations optiques à hautes fréquences; la bande de fréquences $\Delta\omega_0$ des vibrations optiques est plus étroite que la bande de fréquences $\Delta\omega_a$ occupées par les vibrations acoustiques. Les courbes de la figure 3.17 sont des courbes types: pourtant, dans la pratique, des situations les plus diverses peuvent se présenter. C'est ainsi par exemple que les branches optiques peuvent se recouvrir, sur une étendue considérable, avec les branches acoustiques, surtout près du bord de la zone de Brillouin.

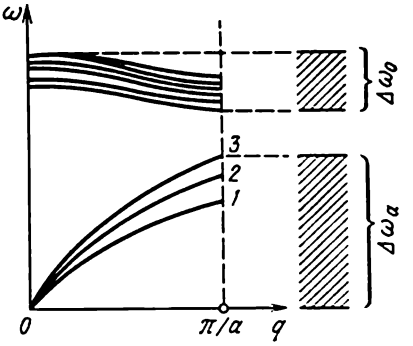


Fig. 3.17

Spectre de fréquences des vibrations normales. Désignons ce spectre par $g(\omega)$. La quantité $g(\omega)\,d\omega$ est le nombre de vibrations normales (d'oscillateurs normaux) dont les pulsations sont comprises dans l'intervalle de ω à $\omega + d\omega$. L'intervalle total de fréquences s'étend de zéro jusqu'à une certaine pulsation ω_{max} caractéristique du réseau donné. La fonction $g(\omega)$ est normée pour le nombre total de vibrations normales:

$$\int_0^{\omega_{max}} g(\omega)\,d\omega = 3N. \tag{3.3.16}$$

L'énergie W du réseau à la température T s'exprime par $g(\omega)$ à l'aide de la relation suivante:

$$W = \int_0^{\omega_{max}} g(\omega)\langle E_\omega\rangle\,d\omega, \tag{3.3.17}$$

où $\langle E_\omega\rangle$ est l'énergie moyenne à la température T d'un oscillateur normal de pulsation ω. En appliquant la relation (1.3.23) à $\langle E_\omega\rangle$ on obtient

$$W = \int_0^{\omega_{max}} g(\omega)\,\hbar\omega\,[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}\,d\omega. \tag{3.3.18}$$

La figure 3.18 montre, à titre d'exemple, le spectre de fréquence pour le silicium. Le réseau cristallin du silicium est un réseau à base ($\nu = 2$). Le maximum net qu'on observe sur la figure pour $\omega = 1{,}7 \cdot 10^{13}$ Hz est lié aux vibrations optiques. Dans le cas considéré $\omega_{max} = 1{,}8 \cdot 10^{13}$ Hz, ce qui correspond à une énergie de 0,01 eV. Cette quantité peut être prise pour évaluer la largeur de la bande d'énergie correspondant aux vibrations thermiques du réseau cristallin.

Modèles dynamiques du réseau cristallin. *Modèle d'Einstein*: tous les atomes vibrent avec une seule et même pulsation (ω_E); dans ce cas on a

$$g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E). \tag{3.3.19}$$

Le modèle d'Einstein ne tient pas compte des interactions atomiques, et de ce fait, il est en principe inapplicable à la description des branches acoustiques; pourtant, dans certains cas et en particulier dans le cas des cristaux moléculaires, ce modèle permet de décrire de façon approchée les branches optiques.

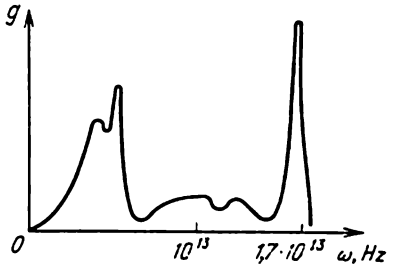


Fig. 3.18

Modèle de Debye: le réseau est identifié à un continuum élastique qui possède toutefois un nombre fini de degrés de liberté égal à $3N$. Ce modèle décrit assez bien les vibrations acoustiques à basse fréquence pour lesquelles la longueur d'onde est très grande par rapport à la distance entre les atomes voisins dans le réseau. Pour tenir compte du nombre fini de degrés de liberté on coupe le spectre sur une certaine pulsation ω_D (dite fréquence caractéristique de Debye) telle que soit remplie la condition de normalisation (3.3.16). Les courbes de dispersion dans le modèle de Debye sont des droites ($\omega \sim q$).

Puisque, dans le modèle de Debye, le réseau est confondu avec un continuum, on peut utiliser le résultat (1.3.4) obtenu pour les ondes électromagnétiques. En tenant compte du fait que la vitesse de l'onde élastique longitudinale diffère de la vitesse de deux ondes transversales (v_1 en polarisation longitudinale et v_2 en polarisation transversale), on peut écrire

$$g(\omega) = (V\omega^2/2\pi^2)(v_1^{-3} + 2v_2^{-3}). \tag{3.3.20}$$

Ensuite, en appliquant la condition de normalisation (3.3.16) dans laquelle $\omega_{max} = \omega_D$, on trouve l'expression définitive pour le

spectre de fréquences de Debye :

$$g(\omega)=\begin{cases} 9N\omega^2/\omega_D^3, & \omega\leqslant\omega_D, \\ 0, & \omega>\omega_D, \end{cases} \tag{3.3.21}$$

où

$$\omega_D^3=\frac{18\pi^2N}{V}\frac{1}{(v_1^{-3}+2v_2^{-3})}. \tag{3.3.22}$$

Les modèles dynamiques que nous venons d'examiner peuvent se combiner dans divers problèmes. Dans ces conditions, le modèle d'Einstein peut être utilisé pour une représentation approchée des branches optiques et le modèle de Debye pour les branches acoustiques.

3.4. Bandes d'énergie dans les cristaux

Approximation à électron unique — base de la théorie des bandes. Conformément aux observations faites au § 3.3 sur l'approximation adiabatique, passons maintenant à l'étude des mouvements électroniques, en faisant abstraction de la dynamique du réseau. Pour cette étude, nous supposons que les noyaux sont fixés dans les nœuds du réseau cristallin et que tous les électrons peuvent être nettement divisés en deux groupes : les électrons liés à des noyaux déterminés (les électrons disposés sur les couches entièrement remplies) et les électrons mis en commun par le cristal. Dans ce qui suit c'est le mouvement des électrons mis en commun que nous allons considérer.

Utilisons les expressions (3.3.5) et (3.3.8) et tenons compte du fait que la fonction $U_3(\{\mathbf{r}_k\})$ peut être représentée par la somme sur électrons (puisque chaque électron interagit avec le champ du réseau indépendamment des autres électrons) :

$$U_3(\{\mathbf{r}_k\})=\sum_k U_{\text{er}}(\mathbf{r}_k).$$

Compte tenu de ces remarques, écrivons l'équation de Schrödinger pour l'ensemble d'électrons mis en commun :

$$\left[\frac{1}{2m}\sum_k \mathbf{p}_k^2+\frac{1}{2}\sum_{k\neq k'}\sum\frac{e^2}{r_{kk'}}+\sum_k U_{\text{er}}(\mathbf{r}_k)\right]\varphi(\{\mathbf{r}_k\})=E\varphi(\{\mathbf{r}_k\}) \tag{3.4.1}$$

(rappelons que $\mathbf{p}_k$ est l'opérateur impulsion du k-ième électron).

Une simplification ultérieure est fondée sur la supposition que le terme $\frac{1}{2}\sum\sum_{k\neq k'} e^2/r_{kk'}$ intervenant dans (3.4.1) peut être remplacé, d'une façon approchée, par la somme sur électrons :

$$\frac{1}{2}\sum_{k\neq k'}\sum\frac{e^2}{r_{kk'}}\approx\sum_k U_{\text{ee}}(\mathbf{r}_k). \tag{3.4.2}$$

Autrement dit, en considérant les interactions électron-électron on suppose que chaque électron effectue son mouvement dans un certain champ commun à tout l'ensemble d'électrons (ou, comme on dit, dans un champ autocongruent).

Il en résulte la décomposition de l'hamiltonien de l'ensemble d'électrons en une somme d'hamiltoniens « d'électron unique ». Cela permet de représenter la fonction d'onde $\varphi(\{\mathbf{r}_k\})$ de l'ensemble d'électrons sous forme de produit des fonctions d'onde « d'éle tron unique » (désignons-les par $\varphi_e(\mathbf{r}_k)$) après quoi l'équation (3.4.1) se transforme en une famille d'équations « d'électron unique » identiques de la forme

$$\left[\frac{1}{2m}\mathbf{p}^2 + U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{er}(\mathbf{r})\right]\varphi_e(\mathbf{r}) = E\varphi_e(\mathbf{r}). \qquad (3.4.3)$$

Dans cette expression, $\mathbf{p}$ et $\mathbf{r}$ sont respectivement l'opérateur impulsion et la coordonnée de l'un des électrons mis en commun, E est l'énergie de cet électron.

Ainsi, en utilisant (3.4.2), on peut passer de la dynamique de l'ensemble d'électrons à la dynamique de l'électron unique qui se déplace dans un champ

$$U(\mathbf{r}) = U_{ee}(\mathbf{r}) + U_{er}(\mathbf{r}). \qquad (3.4.4)$$

Ce passage correspond à l'approximation qu'on désigne sous le nom d'approximation à électron unique.

Le potentiel $U(\mathbf{r})$ est un potentiel périodique, sa période est égale à celle du réseau cristallin. On sait que l'énergie d'un électron qui se déplace dans un champ périodique se décompose en bandes alternées de valeurs permises et de valeurs interdites (fig. 3.19; les bandes permises sont hachurées). Cela signifie qu'à l'approximation à électron unique, les états énergétiques des électrons dans le cristal doivent avoir une structure de bande.

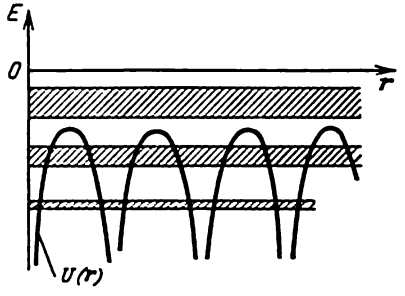


Fig. 3.19

Un électron lié dans l'atome possède des niveaux d'énergie alors qu'un électron libre se caractérise par un spectre énergétique continu; un électron mis en commun par le cristal occupe, en un certain sens, une position « intermédiaire »: il est « libre », mais seulement dans les limites du cristal. Il est évidemment logique que les états énergétiques d'un électron mis en commun doivent être caractérisés par une structure de bande qui soit « intermédiaire » entre une structure de niveaux discrets et un spectre continu. La liberté relative

du mouvement d'un électron mis en commun se reflète en particulier dans sa fonction d'onde qui est représentée sous la forme d'une fonction de Bloch :

$$\varphi_e(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{pr}/\hbar) \tag{3.4.5}$$

(où $\mathbf{p}$ n'est plus un opérateur, mais la grandeur physique elle-même). C'est la fonction d'onde d'un électron libre $\exp(i\mathbf{pr}/\hbar)$ modulée par la fonction $u(\mathbf{r})$ ayant la période de potentiel $U(\mathbf{r})$.

Modèle de Kronig-Penny. Ce modèle utilise un potentiel rectangulaire périodique et unidimensionnel qui est représenté sur la figure 3.20. L'étude quantique de l'équation de Schrödinger pour ce

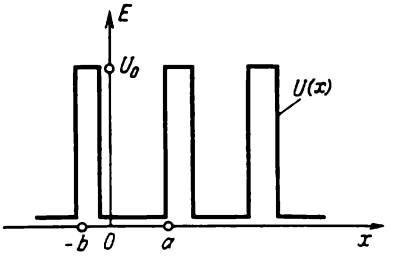


Fig. 3.20

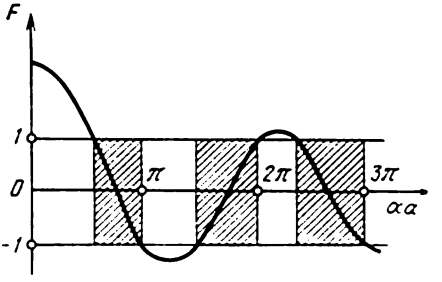


Fig. 3.21

potentiel conduit, compte tenu de (3.4.5), à l'expression suivante qui relie l'énergie E de l'électron à son impulsion p :

$$F(\alpha a) = \cos(pa/\hbar), \tag{3.4.6}$$

où

$$F(\alpha a) \equiv \cos(\alpha a) + \frac{mV_0 b}{\alpha \hbar^2} \sin(\alpha a),$$

$$\alpha = \sqrt{2mE}/\hbar. \tag{3.4.7}$$

La figure 3.21 montre le graphique de la fonction $F(\alpha a)$. Il découle de (3.4.6) que l'inégalité $|F(\alpha a)| \leqslant 1$ détermine les bandes d'énergie (elles sont hachurées sur la figure), alors que l'inégalité $|F(\alpha a)| > 1$ détermine les bandes interdites ; l'axe des αa correspond ici à l'échelle des énergies.

Les résultats (3.4.6) et (3.4.7) permettent de faire quelques remarques utiles. Premièrement, si $a \to \infty$ (le passage à l'électron libre), on a $\cos(\alpha a) \to \cos(pa/\hbar)$; cela correspond au passage à la relation de dispersion classique $E = p^2/2m$. Deuxièmement, l'examen de la figure 3.21 montre que l'énergie de l'électron présente des discontinuités lorsque $\cos(pa/\hbar) = \pm 1$, c'est-à-dire pour $pa/\hbar =$

$= m\pi$ (m est un entier). Si l'on passe au vecteur d'onde de l'électron $\mathbf{q}$ ($q = p/\hbar$), la dernière égalité devient

$$q = \pi m/a. \tag{3.4.8}$$

Cela signifie que les discontinuités de l'énergie ont lieu à la limite de la zone de Brillouin.

La figure 3.22 montre l'allure de la fonction $E(q)$ définie par la relation (3.4.6), c'est-à-dire la relation de dispersion pour l'électron

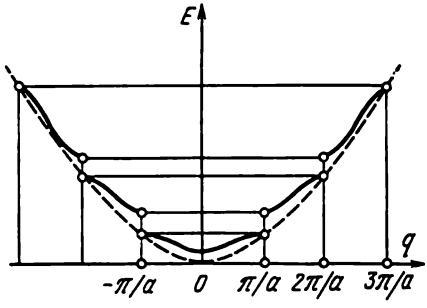


Fig. 3.22

dans un champ périodique ; la relation de dispersion pour l'électron libre est montrée en pointillé. Cette figure illustre bien les d scontinuités de l'énergie à la limite des zones de Brillouin. En outre, les courbes de la figure 3.22 mettent en évidence le caractère quadratique de la relation de dispersion à proximité des limites des bandes d'énergie.

Formation de bandes d'énergie comme effet de levée de la dégénérescence de permutation. L'état d'un électron dans l'atome est dégénéré avec une multiplicité $2(2l + 1)$. Le facteur 2 est lié à la dégénérescence suivant le nombre de spin σ et le facteur $(2l + 1)$ à la dégénérescence suivant le nombre magnétique m. Si l'atome fait partie d'un ensemble ordonné de N atomes identiques mais reste isolé, la multiplicité de dégénérescence de l'état de l'électron devient égale à $2N(2l + 1)$. Le facteur N est lié ici à une dégénérescence dite de permutation : dans un ensemble ordonné les atomes sont physiquement équivalents et de ce fait, l'énergie de l'électron ne peut pas dépendre du fait que cet électron se localise près de l'un des N atomes ou près d'un autre. Pourtant les atomes ne sont pas isolés dans l'ensemble (on a en vue un cristal), ils interagissent l'un avec l'autre. Cette interaction provoque la mise en commun de l'électron et lève partiellement la dégénérescence de ses niveaux : le niveau avec la multiplicité de dégénérescence $2N(2l + 1)$ se

décompose en un système de $N(2l+1)$ sous-niveaux donc chacun reste doublement dégénéré. Ainsi, lorsque l'électron est mis en commun, la dégénérescence par permutation et la dégénérescence suivant le nombre m sont levées mais la dégénérescence suivant le nombre de spin σ subsiste.

Le système de $N(2l+1)$ sous-niveaux ne peut pas être considéré réellement comme un système discret. En effet, soit ΔE la largeur énergétique de ce système et $\Delta\varepsilon$ la distance entre les sous-niveaux voisins: $\Delta\varepsilon = \Delta E/N(2l+1)$. Pour que le système de sous-niveaux soit discret il est nécessaire que $\Delta\varepsilon > \hbar/\tau_e$, où τ_e est la durée de vie de l'électron dans le cristal; en d'autres termes, l'espacement des sous-niveaux doit être supérieur à l'indétermination sur l'énergie du sous-niveau. Cela signifie que doit être satisfaite la relation suivante:

$$\tau_e > \hbar(2l+1)N/\Delta E. \tag{3.4.9}$$

En posant ici $(2l+1)N \approx 10^{23}$, $\Delta E \approx 1$ eV, on trouve que τ_e doit être supérieur à 10^8 s, c'est-à-dire supérieur à 10 ans. Puisque la durée de vie réelle d'un électron mis en commun dans le cristal ne peut être qu'inférieure à cette quantité, la relation (3.4.9) n'est évidemment pas vérifiée. Par conséquent, le système de $(2l+1)N$ sous-niveaux doit être considéré comme une bande d'énergie dans les limites de laquelle l'énergie varie de façon continue. Soulignons que le nombre d'états de l'électron dans cette bande reste fini. En vertu du principe de Pauli, la bande peut « contenir » au maximum $2(2l+1)N$ électrons. C'est pourquoi on introduit les notions de « degré de remplissage de la bande », de « bande entièrement remplie », etc.

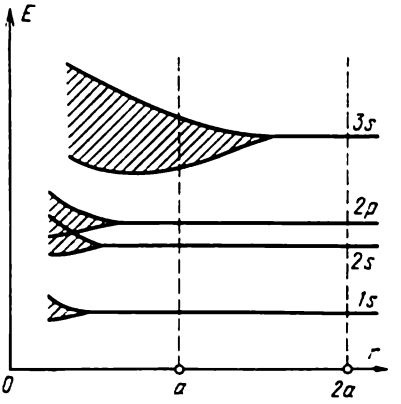


Fig. 3.23

La figure 3.23 illustre, à titre d'exemple, le processus de formation des bandes lors du rapprochement des atomes de sodium. Pour $r = 2a$ (a est un paramètre du réseau de sodium) on a des niveaux énergétiques discrets des atomes libres; dans ce cas, les niveaux $1s$, $2s$ et $2p$ sont entièrement occupés alors qu'au niveau $3s$ il n'y a qu'un seul électron. Pour $r = a$ (le cas du cristal), les états occupés se conservent comme niveaux, alors que l'état $3s$ se transforme en bande: les électrons $3s$ sont mis en commun par le cristal.

Distribution d'équilibre des électrons entre les divers états. La division de tous les corps en métaux, isolants (diélectriques) et

semi-conducteurs est conditionnée par la structure des bandes d'énergie et la distribution des électrons entre les états énergétiques. Il y a lieu de rappeler ici comment sont décrites à l'équilibre les distributions des électrons.

Soit $n(E)\,dE$ le nombre d'électrons dans le volume V, dont les énergies sont comprises dans l'intervalle de E à $E + dE$. Compte tenu de (2.3.32), on peut écrire

$$n(E) = f(E)\,\varphi(E) = f(E)\sqrt{E}\,4\pi\,(2m)^{3/2}\,V/(2\pi\hbar)^3. \quad (3.4.10)$$

La fonction $f(E)$ décrit le nombre moyen des électrons dans l'état quantique d'énergie E. Pour un gaz électronique en équilibre à la température T, la fonction $f(E)$ est de la forme [voir (1.6.5)]

$$f(E) = \left[\exp\frac{E-\mu(T)}{kT} + 1\right]^{-1}, \quad (3.4.11)$$

où μ est le potentiel chimique qu'on appelle niveau de Fermi.

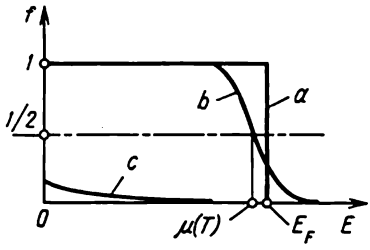


Fig. 3.24

La figure 3.24 montre l'allure de la fonction $f(E)$ pour trois cas.

a) Un gaz électronique à $T = 0$; tous les états de $E \leqslant E_F$ sont occupés, tous les états de $E > E_F$ sont libres,

$$f = \begin{cases} 1, & E \leqslant E_F, \\ 0, & E > E_F. \end{cases} \quad (3.4.12)$$

La quantité E_F est appelée niveau de Fermi au zéro absolu et la température $T_F = E_F/k$ qui lui correspond est dite température de dégénérescence. Si le nombre total des électrons est égal à n_e, on a

$$E_F = (3n_e/8\pi V)^{2/3}\,(2\pi\hbar)^2/2m. \quad (3.4.13)$$

b) Un gaz électronique fortement dégénéré ($T \ll T_F$); dans ce cas, la fonction $f(E)$ est décrite par l'expression (3.4.11) dans laquelle

$$\mu(T) \approx E_F\left[1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{E_F}\right)^2\right]. \quad (3.4.14)$$

L'allure de la fonction $f(E)$ ressemble dans ce cas à un « échelon » correspondant à $T = 0$, mais elle présente une petite région d'étalement, dont la dimension est de l'ordre de kT.

c) Un gaz électronique non dégénéré ($T \gg T_F$) ; dans ce cas on a

$$\mu(T) = kT \ln\left[\frac{n_e}{2V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}\right]. \tag{3.4.15}$$

On peut se convaincre que $\mu < 0$ et $|\mu| \gg kT$; aussi l'expression (3.4.11) se transforme-t-elle en expression de la distribution classique [voir (1.6.3)]

$$f(E) = \exp[(\mu - E)/kT]. \tag{3.4.16}$$

Faisons attention à la position du niveau de Fermi sur l'échelle des énergies en fonction du degré de dégénérescence du gaz éléctronique. A la limite correspondant à la dégénérescence maximale, le niveau de Fermi baisse, en passant dans le domaine des valeurs négatives, et continue à descendre de plus en plus bas. Le degré de dégénérescence d'un gaz électronique est d'autant plus petit que le nombre d'états quantiques par électron est plus grand ; il diminue lorsque la température T s'élève et la densité n_e/V diminue.

Métaux, diélectriques, semi-conducteurs. Les bandes d'énergie dans un cristal peuvent être occupées par les électrons à différents degrés. Ceci est lié au degré de remplissage des niveaux initiaux et au chevauchement possible des bandes. Lorsqu'il n'y a pas de chevauchement des bandes, un niveau entièrement occupé donnera évidemment une bande entièrement remplie alors qu'un niveau occupé à moitié donnera une bande qui sera aussi remplie à moitié. Pourtant, une bande vide et une bande remplie peuvent se chevaucher ; dans ce cas, le niveau occupé donnera une bande qui ne sera pas entièrement remplie. La figure 3.25 représente deux cas : a) la bande est remplie à moitié, les états occupés sont marqués par une double hachure ; b) la bande est entièrement remplie et au-dessus d'elle il y a une bande vide. Le cas a) correspond aux métaux et le cas b) aux isolants. Au sujet de ce dernier cas il y a lieu de faire la remarque suivante : bien que les électrons mis en commun possèdent une liberté de déplacement dans le cristal, celle-ci est insuffisante pour assurer la conduction électrique : il est nécessaire que les porteurs de charges possèdent aussi une certaine « liberté » de déplacement sur l'échelle des énergies. En effet, pour un transport dirigé de la charge la composante correspondante de la vitesse des électrons doit apparaître, ce qui est lié à un accroissement déterminé de l'énergie. Il est évident que dans le cas d'une bande entièrement remplie cet accroissement d'énergie est impossible ; c'est justement pour cette raison que le cas b) de la figure 3.25 correspond aux diélectriques.

Pour les métaux, $n_e/V \approx 10^{22}$ cm^{-3}; en portant ce nombre dans (3.4.13), on trouve $E_F \approx 1$ eV et $T_F \approx 10^4$ K. Il est donc clair que pour des températures ordinaires $T \ll T_F$. Cela signifie que le gaz d'électrons mis en commun dans un métal est un gaz dégénéré. Cette circonstance, jointe au mode particulier de remplissage de la bande illustré par la figure 3.25,*a*, a pour résultat que les variations de température utilisées dans la pratique sont presque sans effet sur les électrons dans le métal.

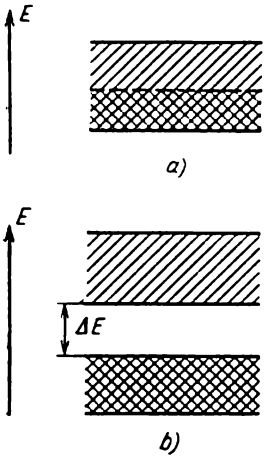


Fig. 3.25

Il n'en est plus de même pour le cas représenté par la figure 3.25,*b*. Si la largeur ΔE de la bande interdite n'est pas trop grande ($\Delta E \lesssim 1$ eV), une partie des électrons effectuent à $T > 0$ un saut quantique à travers la bande interdite. Il en résulte l'apparition d'électrons dans la bande qui était auparavant vide; les propriétés conductrices du cristal s'en trouvent radicalement modifiées: le diélectrique se transforme en un semi-conducteur. Le nombre d'électrons dans la bande supérieure (appelée bande de conduction) varie sensiblement avec la température. Il a généralement une valeur telle que le gaz d'électrons peut être considéré comme non dégénéré et donc décrit par les expressions (3.4.16) et (3.4.15). Remarquons qu'un abaissement de température ne peut pas provoquer ici la dégénérescence du gaz, étant donné qu'il entraîne une diminution du nombre d'électrons lui-même dans la bande de conduction; au zéro absolu, le semi-conducteur devient un isolant.

Le transport des charges dans le semi-conducteur est assuré non seulement par les électrons se trouvant dans la bande de conduction mais aussi par les électrons de la bande inférieure (appelée bande de valence), parce que le départ d'une partie des électrons de cette bande assure aux électrons qui restent une certaine « liberté » de déplacement sur l'échelle des énergies.

Semi-conducteurs extrinsèques (dopés). Le tableau des phénomènes électroniques dans les semi-conducteurs est sensible non seulement à la température mais aussi aux impuretés. Supposons que l'on introduise dans le cristal de germanium (Ge) une impureté constituée par de l'arsenic (As) (solution solide de substitution). Le cristal de Ge est un cristal de valence; chacun des atomes tétravalents de Ge « détache » quatre électrons pour former quatre liaisons covalentes avec les atomes voisins. En pénétrant dans un nœud du réseau

cristallin au lieu de l'atome de Ge, l'atome de As de valence cinq utilise quatre électrons pour les liaisons interatomiques alors que le cinquième électron de valence est retenu à proximité de l'ion As^+ par une liaison coulombienne relativement faible. Si ε est l'énergie de cette liaison, il surgit dans la bande interdite un niveau d'impureté situé à la distance énergétique ε du bord inférieur de la bande de conduction (fig. 3.26). Pour Ge dopé à As on a $\varepsilon = 0{,}013$ eV, $\Delta E = 0{,}65$ eV. L'énergie de liaison ε est faible, de sorte que l'« électron d'impureté » passe facilement, grâce à l'excitation thermique, dans la bande de conduction, c'est-à-dire quitte l'ion As^+ et se trouve mis en commun par le cristal.

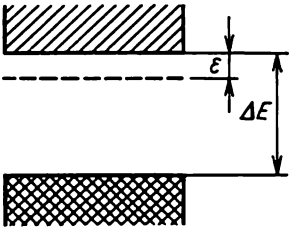


Fig. 3.26

Le semi-conducteur considéré est un semi-conducteur de type n ou à impureté donatrice. On obtient aussi des semi-conducteurs de ce type en ajoutant à du silicium des impuretés constituées par le phosphore, l'arsenic, le lithium et dans certains autres cas.

Si l'impureté utilisée est d'une valence inférieure d'une unité à celle des atomes principaux, l'atome d'impureté qui pénètre dans le réseau cristallin « emprunte » à la bande de valence l'électron qui manque pour saturer les liaisons interatomiques. Dans ce cas, un niveau dit niveau d'impureté acceptrice surgit dans la bande interdite, au voisinage du sommet de la bande de valence. A titre d'exemples de semi-conducteurs du type p on peut indiquer le germanium ou le silicium dopé au bore, à l'indium, au gallium, etc.

Les états dans la bande de conduction ou dans la bande de valence correspondent à des électrons dont la fonction d'onde se comporte comme si elle était « étalée » dans le cristal [voir (3.4.5)]. Les états des niveaux d'impureté correspondent à des électrons spatialement localisés. Le degré de localisation d'un électron dépend de la position du niveau d'impureté : plus la valeur de ε est petite, plus faible est la localisation de l'électron et plus grande est la proportion dans laquelle est « étalée » sa fonction d'onde.

Masse efficace. Tenons compte du fait que tous les déplacements dans l'espace des vecteurs d'onde à des distances multiples de $2\pi/a$ ne changent physiquement rien et ramenons les courbes de dispersion pour un électron mis en commun à une seule zone de Brillouin. Dans ce cas, la figure 3.22 se transforme en la figure 3.27. La courbe *1* de la figure 3.27 est la courbe de dispersion de l'électron dans la bande de conduction et la courbe *2*, dans la bande de valence. Dans les limites des régions indiquées sur la figure par des cercles en pointillé, les courbes sont décrites par des paraboles. Etant donné qu'une parabole correspond à la relation de dispersion pour un électron libre ($E = \hbar^2 q^2/2m$), on peut conclure qu'à proximité des bords des

bandes est applicable le modèle des électrons libres. Il est vrai que la masse m' de ces électrons peut différer de m et qu'en outre, la courbure inversée de la parabole dans la bande de valence indique qu'ici $m' < 0$.

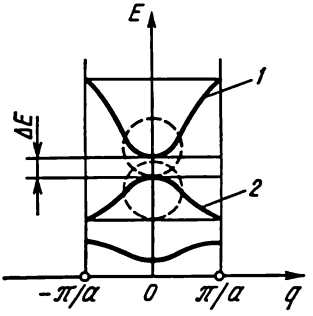


Fig. 3.27

Le passage aux électrons libres de masse m' est une simplification de l'équation de Schrödinger à électron unique (3.4.3). Cette simplification utilise la périodicité du potentiel $U_{ee} + U_{er}$ et transforme, au moyen de la renormalisation correspondante de masse de l'électron ($m \to m'$), l'équation (3.4.3) en l'équation suivante:

$$\frac{1}{2m'}\mathbf{p}^2\varphi_e = E\varphi_e. \qquad (3.4.17)$$

Appliquée à la bande de conduction, l'équation (3.4.17) décrit des particules à déplacement libre appelées « électrons de conduction » alors que dans le cas de la bande de valence elle décrit des particules appelées « trous » (ou lacunes). La grandeur m' est appelée masse efficace. Dans la suite de cet ouvrage, la masse efficace de l'électron de conduction sera notée m_e et celle du trou m_p.

Les électrons de conduction ne diffèrent que très peu des électrons ordinaires (à condition bien sûr que $m_e \approx m$). C'est pourquoi l'étude précédente reste en vigueur; il faut seulement remplacer m par m_e. En ce qui concerne les trous, ils diffèrent considérablement des électrons. Le passage de l'électron à travers la bande interdite a pour effet de provoquer l'apparition d'un état occupé dans la bande de conduction et d'un état vide dans la bande de valence. Le mouvement de l'électron dans la bande de conduction peut être considéré comme un déplacement de l'état occupé sur le fond des états libres. Quant au mouvement des électrons qui restent dans la bande de valence, il peut être considéré, de façon symétrique, comme un mouvement de l'état libre sur le fond des états occupés. C'est à cet état libre qu'on associe la notion de trou. Le trou possède une masse et une charge égales en grandeur, mais de sens opposé à la masse et à la charge de l'électron dont le départ a provoqué l'apparition de ce trou. Cela signifie que le trou doit être considéré comme une particule possédant une masse efficace positive et une charge positive.

Niveau de Fermi dans les semi-conducteurs intrinsèques. Envisageons deux ensembles statistiques: un gaz d'électrons de conduction et un gaz de trous. Introduisons respectivement deux niveaux de Fermi: μ pour les électrons et μ' pour les trous. Etant donné que dans un semi-conducteur intrinsèque, l'électron et le trou sont produits par paires, leurs concentrations sont identiques ($n_e = n_p$). La figure 3.28 montre qualitativement comment varie la position des niveaux de Fermi des électrons (traits forts droits) et des trous (traits ondulés) avec l'augmentation de n_e (et respectivement de n_p),

la température T étant supposée constante. Vu qu'à température constante l'augmentation de n_e et de n_p conduit à l'élévation du degré de dégénérescence du gaz, le niveau de Fermi doit monter dans le cas des électrons et descendre dans le cas des trous. Dans un gaz d'électrons et de trous en équilibre, les niveaux de Fermi des électrons et des trous se confondent : $\mu = \mu'$ (le cas c) de la fig. 3.28) ; dans ce cas, les concentrations de n_e et de n_p seront en équilibre à la température donnée T. Toutes les autres situations représentées sur la figure 3.28 sont hors d'équilibre. Dans les cas a) et b) il y a un manque

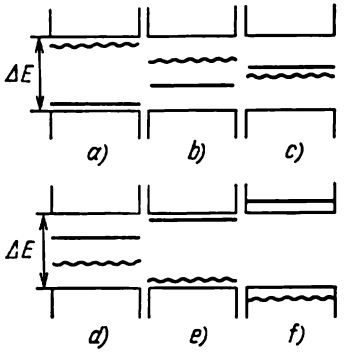


Fig. 3.28

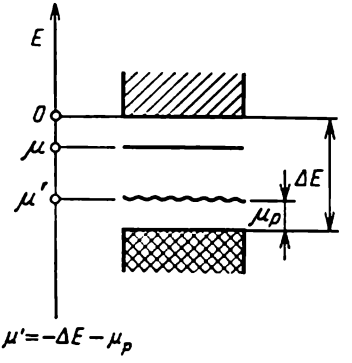


Fig. 3.29

d'électrons et de trous ; l'état d'équilibre s'établit grâce aux passages complémentaires des électrons à travers la bande interdite, de bas en haut. Dans les cas d), e) et f), au contraire, il y a un excès d'électrons et de trous ; l'établissement d'un état d'équilibre s'obtient grâce aux passages des électrons de haut en bas. Dans ce dernier cas, l'électron et le trou se détruisent mutuellement ou, comme on le dit, se recombinent. Le cas f) correspond à une forte dégénérescence du gaz d'électrons et du gaz de trous. Soulignons que dans un semi-conducteur intrinsèque cela ne peut avoir lieu qu'à l'état hors d'équilibre.

Déterminons la position du niveau d'équilibre de Fermi (à l'état d'équilibre, il est commun aux électrons et aux trous). Pour origine de l'énergie prenons le fond de la bande de conduction (fig. 3.29). Suivant (3.4.10) et (3.4.16), écrivons pour les électrons de conduction

$$n_e = \frac{4\pi (2m_e)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} e^{\mu/kT} \int_0^\infty e^{-E/kT} \sqrt{E}\, dE = \frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} e^{\mu/kT}. \qquad (3.4.18)$$

Par analogie, pour les trous (fig. 3.29)

$$n_p = 2\,(2\pi m_p kT)^{3/2} e^{\mu_p/kT}/(2\pi\hbar)^3 = \frac{2\,(2\pi m_p kT)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\Delta E/kT} e^{-\mu'/kT}. \qquad (3.4.19)$$

Vu que $n_e = n_p$, on trouve

$$\exp[(\mu+\mu')kT] = (m_p/m_e)^{3/2}\exp(-\Delta E/kT). \qquad (3.4.20)$$

En utilisant ensuite la condition d'équilibre ($\mu = \mu'$), on obtient

$$\mu = -\frac{1}{2}\Delta E + \frac{3}{4}kT\ln(m_p/m_e). \qquad (3.4.21)$$

On voit qu'à l'état d'équilibre, le niveau de Fermi est pratiquement situé au milieu de la bande interdite.

Niveau de Fermi dans les semi-conducteurs extrinsèques. Si dans un semi-conducteur intrinsèque les gaz dégénérés d'électrons et de trous ne peuvent être obtenus qu'à condition d'un déséquilibre

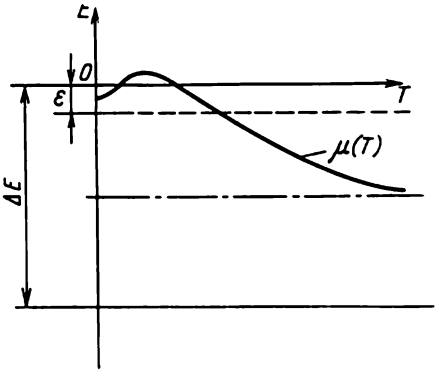


Fig. 3.30

considérable, dans les semi-conducteurs extrinsèques on peut y arriver à l'état d'équilibre. Remarquons qu'un gaz d'électrons dégénéré en équilibre peut être réalisé dans un semi-conducteur de type n et un gaz de trous dégénéré en équilibre dans un semi-conducteur de type p.

Considérons un semi-conducteur extrinsèque de type n. A des températures suffisamment basses (de l'ordre de 10 à 50 K) on peut négliger les passages des électrons à travers la bande interdite et ne considérer que les passages du niveau d'impureté dans la bande de conduction. Dans ce cas, les trous n'existent pas; il n'y a que des électrons de conduction. Le niveau de Fermi d'un tel ensemble d'électrons à l'équilibre est défini par la relation

$$\mu = -\frac{\varepsilon}{2} + \frac{kT}{2}\ln\left[\frac{n'(2\pi h)^3}{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}\right], \qquad (3.4.22)$$

où n' est la concentration en atomes d'impuretés. Lorsque la concentration en impuretés est forte, la valeur de μ peut s'élever au-des-

sus du fond de la bande de conduction ($\mu > 0$), ce qui correspond justement à une forte dégénérescence du gaz électronique.

Il est intéressant de suivre la variation de la position du niveau de Fermi à l'équilibre avec l'augmentation de la température. Dans ce cas il convient de tenir compte du fait qu'avec l'élévation de la température les transitions entre bandes commencent à jouer un certain rôle de sorte que le niveau de Fermi à l'équilibre doit décrire non pas un ensemble purement électronique mais un ensemble d'électrons et de trous. A des températures suffisamment élevées, les impuretés s'épuisent de sorte que le rôle principal sera joué par les transitions entre bandes; le cristal extrinsèque commence à se comporter comme un cristal intrinsèque si bien que le niveau de Fermi à l'équilibre sera défini par la relation (3.4.21). La figure 3.30 montre l'allure de la fonction $\mu(T)$ pour un semi-conducteur de type n, correspondant à une concentration en impuretés assez élevée.

Des raisonnements analogues peuvent être développés pour un semi-conducteur extrinsèque de type p. Dans un tel semi-conducteur on peut obtenir, à de basses températures et une concentration en impuretés suffisamment élevée, un gaz de trous dégénéré à l'état d'équilibre.

3.5. Quasi-particules dans les solides

Le cristal comme un gaz de quasi-particules. La dynamique atomique d'un cristal parfait est décrite par des mouvements collectifs. Un exemple de ces mouvements peut être fourni aussi bien par les ondes normales (voir § 3.3) que par les mouvements des électrons mis en commun (voir § 3.4). Les mouvements collectifs sont réalisés sous forme d'ondes monochromatiques planes

$$\exp(-i\omega t + i\mathbf{qn}), \tag{3.5.1}$$

où la coordonnée spatiale est remplacée par le vecteur $\mathbf{n}$ qui fixe les nœuds du réseau cristallin. Au point de vue de la mécanique quantique, l'ensemble d'ondes planes de pulsation ω et de vecteur d'onde $\mathbf{q}$ correspond à un gaz de particules se déplaçant librement, dont chacune possède une énergie $\varepsilon = \hbar\omega$ et une impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$. Autrement dit, au point de vue quantique, les mouvements collectifs dans le cristal sont équivalents au gaz de certaines particules. Dans le cas général, ces particules sont appelées excitations élémentaires ou quasi-particules.

Il faut distinguer entre les quasi-particules et les particules réelles (électrons, atomes, ions) dont est réellement construit le cristal. Les quasi-particules sont un modèle corpusculaire des mouvements ondulatoires collectifs. Formellement, elles résultent de la quantification des ondes qui se propagent dans une structure périodique; il est naturel qu'elles reflètent les traits spécifiques d'une structure concrète. Les quasi-particules existent dans la mesure où existe la structure elle-même. Elles ne peuvent pas être « retirées » du cristal; elles disparaissent lorsque le cristal est détruit.

La représentation du cristal sous la forme d'un gaz de quasi-particules constitue l'aspect fondamental de la méthode des excitations élémentaires ou de la méthode des quasi-particules. Cette méthode joue le rôle principal dans la théorie moderne du solide parce qu'elle permet de réduire la dynamique extrêmement complexe d'un grand ensemble de particules réelles en interaction forte à la dynamique relativement simple du gaz de quasi-particules.

Types de quasi-particules. Les mouvements collectifs peuvent être de nature physique différente; par suite, on distingue divers types de quasi-particules. On peut les classer en deux groupes: les quasi-particules d'origine collective et les quasi-particules d'origine individuelle. Dans le premier cas, les quasi-particules n'ont rien de commun avec les particules réelles distinctes; l'« apparition » de telle quasi-particule est due au mouvement de tout l'ensemble de particules réelles. Dans le second cas, la quasi-particule « provient » d'une particule réelle distincte dont les caractéristiques varient par suite de sa mise en commun par l'ensemble.

Les vibrations thermiques du réseau cristallin font naître des ondes normales. La quantification de ces ondes donne des quasi-particules appelées phonons. Dans une structure magnétique ordonnée, dans un ferromagnétique par exemple, prennent naissance des mouvements collectifs sous la forme d'ondes dites ondes de spin qui sont liées aux modifications de l'orientation des moments de spin des ions de la structure magnétique. La quantification des ondes de spin conduit à des quasi-particules appelées magnons. Dans un ensemble d'électrons et de trous (plasma électrons-trous) prennent naissance des mouvements collectifs sous la forme d'ondes dites ondes de plasma qui sont liées à la variation de la densité du plasma. La quantification des ondes de plasma aboutit à des quasi-particules qu'on appelle plasmons. Les phonons, les magnons et les plasmons sont des exemples de quasi-particules d'origine collective.

Comme exemple de quasi-particules du deuxième groupe on peut citer les électrons de conduction et les trous. Chaque quasi-particule de ce type « provient » (seul ou de paire avec une autre quasi-particule) d'un électron réel déterminé qui a effectué une transition quantique correspondante. On est ici en présence d'une correspondance entre la quasi-particule et la particule réelle qui l'a fait naître. Néanmoins, dans ce cas aussi, le mouvement des quasi-particules a un caractère collectif, bien que moins évident que dans le cas des phonons par exemple. Le caractère collectif du mouvement des électrons de conduction ou des trous se manifeste par un « étalement » dans l'espace de leurs fonctions d'onde, par l'impossibilité de les localiser à proximité d'un nœud quelconque du réseau, c'est-à-dire par le fait que ces quasi-particules sont mises en commun par tout l'ensemble atomique qui forme le cristal.

Energie d'un cristal considéré comme un gaz de quasi-particules. Compte tenu des quasi-particules de divers types, l'énergie du cristal peut s'écrire sous la forme

$$E^{\text{cr}} = \sum_i E_i + \sum_i \sum_k E_{ik}, \tag{3.5.2}$$

où E_i est l'énergie du gaz de quasi-particules du i-ième type; E_{ik} l'énergie d'interaction entre les quasi-particules du i-ième et du k-ième type (dans un cas particulier $i = k$).

Si l'excitation du cristal est relativement faible (les températures ne sont pas trop élevées), les mouvements collectifs dans le cristal peuvent être considérés en première approximation comme des mouvements sans interaction. Dans ce cas, le gaz de quasi-particules est un gaz parfait, ce qui permet de négliger l'énergie d'interaction des quasi-particules. Le gaz de quasi-particules étant supposé parfait, écrivons l'énergie du cristal sous la forme:

$$E^{\text{cr}} = \sum_i E_i = \sum_i \int \varepsilon f_i(\varepsilon)\, \varphi_i(\varepsilon)\, d\varepsilon \tag{3.5.3}$$

Dans cette expression, $f_i(\varepsilon)$ est le nombre moyen de quasi-particules de i-ième type dans l'état quantique d'énergie ε; $\varphi_i(\varepsilon)\, d\varepsilon$ le nombre d'états de la quasi-particule de i-ième type dans l'intervalle d'énergie compris entre ε et $\varepsilon + d\varepsilon$.

La fonction $f_i(\varepsilon)$ est déterminée par le caractère de la statistique des quasi-particules de type donné ainsi que par le caractère et le degré d'écart par rapport à l'état d'équilibre du gaz de quasi-particules. A l'équilibre, cette fonction revêt une forme universelle:

pour les quasi-particules-bosons [voir (1.6.4)]

$$f_i(\varepsilon) = \exp\left[\frac{\varepsilon - \mu_i(T)}{kT} - 1\right]^{-1}, \tag{3.5.4}$$

pour les quasi-particules-fermions [voir (1.6.5)]

$$f_i(\varepsilon) = \exp\left[\frac{\varepsilon - \mu_i(T)}{kT} + 1\right]^{-1}. \tag{3.5.5}$$

La fonction $\varphi_i(\varepsilon)$ porte le nom de spectre d'excitation de la i-ième branche. Dans le cas de quasi-particules d'origine individuelle (électrons de conduction et trous) cette fonction est décrite par l'expression (2.3.32) dans laquelle on substitue à la masse m la masse efficace m' déterminée par la structure du cristal. Dans le cas des quasi-particules d'origine collective (phonons, magnons, plasmons) la fonction $\varphi_i(\varepsilon)$ dépend essentiellement du type de quasi-particules et de la structure périodique concrète considérée.

La relation (3.5.3) décrit la structure des états énergétiques d'un cristal parfait. La base de la structure est constituée par le terme

électronique qui détermine des bandes d'énergie ayant une largeur de l'ordre de 1 eV. Les autres termes intervenant dans la somme (3.5.3) déterminent un élargissement supplémentaire, relativement faible, des bandes d'énergie des électrons; c'est ainsi par exemple que le terme dû aux phonons provoque un élargissement de l'ordre de 0,01 eV. Si le cristal n'est pas parfait, on voit apparaître, comme il a été déjà dit, des niveaux énergétiques d'impuretés dont la relation (3.5.3) ne tient pas compte.

Quasi-particules et particules réelles. A la différence des particules réelles, les quasi-particules « vivent » dans un espace discret, dans une structure périodique. L'espace des quasi-particules étant discret, leur impulsion prend des valeurs physiquement différentes seulement dans les limites de la zone de Brillouin. Autrement dit, l'impulsion d'une quasi-particule est déterminée à un terme multiple de $2\pi\hbar\tau$ près. En outre, l'espace des quasi-particules est limité par le volume du cristal; il en résulte la quantification de l'impulsion (il est vrai que la discontinuité de l'impulsion est relativement peu élevée et n'est pas toujours prise en considération). Ces propriétés caractérisant l'impulsion des quasi-particules sont faciles à mettre en évidence si l'on se reporte aux propriétés du vecteur d'onde $\mathbf{q}$ des ondes normales, examinées au § 3.3.

C'est surtout entre les particules réelles et les quasi-particules d'origine collective que les différences sont particulièrement grandes. Pour les particules réelles la loi de dispersion est d'une application universelle (fig. 3.31, *a*):

$$\varepsilon = p^2/2m \text{ pour les particules non relativistes,}$$
$$\varepsilon = pc \text{ pour les photons.} \tag{3.5.6}$$

Le spectre d'excitation est donc aussi universel (fig. 3.31,*b*):

$$\varphi(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon} \text{ pour les particules non relativistes,}$$
$$\varphi(\varepsilon) \sim \varepsilon^2 \text{ pour les photons.} \tag{3.5.7}$$

En ce qui concerne les quasi-particules d'origine collective, la loi de dispersion et le spectre d'excitation dépendent essentiellement des propriétés de l'« espace » concret dans lequel ces particules « vivent », c'est-à-dire des particularités structurales et dynamiques du cristal donné. Dans ces conditions, la loi de dispersion des quasi-particules s'avère anisotrope: elle dépend aussi de la direction dans le cristal.

Phonons. Comme il a été dit plus haut, la quantification des ondes normales mène à la notion de phonons. Si ω, $\mathbf{q}$, α sont respectivement la pulsation, le vecteur d'onde et la polarisation d'une onde normale, les phonons correspondant à cette onde ont l'énergie $\varepsilon = \hbar\omega$, l'impulsion $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$ et la polarisation α. La loi de dispersion

$\omega = \omega_\alpha(\mathbf{q})$ pour les ondes normales se transforme maintenant en une loi de dispersion pour les phonons. De ce fait, les courbes représentées sur la figure 3.17 peuvent être considérées comme un exemple de courbes de dispersion pour les phonons. Il est facile de voir que ces courbes diffèrent considérablement des courbes de dispersion montrées sur la fig. 3.31,*a* pour les particules réelles dans l'espace libre. Etant donné que les vibrations normales possèdent plusieurs branches, on dit aussi qu'il existe plusieurs branches de phonons; on utilise en particulier les termes de « phonons acoustiques » et de « phonons optiques ».

Le spectre de fréquences représenté sur la figure 3.18 pour le silicium peut servir d'exemple de spectre d'excitation des phonons. Il est facile de voir qu'il diffère notablement des spectres d'excitation des particules réelles montrés sur la figure 3.31,*b*. Dans le cadre du modèle de Debye, le spectre d'excitation des phonons est décrit par l'expression (3.3.21); dans ce cas il présente une certaine analogie avec le spectre des photons.

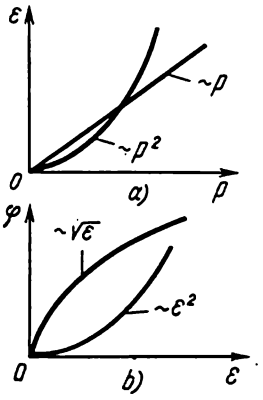


Fig. 3.31

Les phonons peuvent être excités en grand nombre dans le même état et le nombre total des phonons dans le système n'est pas une quantité qui se conserve. Cela signifie qu'au point de vue de la statistique, les phonons sont des bosons (quelle que soit la statistique à laquelle obéissent les atomes qui constituent le cristal) et leur potentiel chimique $\mu = 0$. Ainsi, le gaz de phonons en équilibre se décrit par une fonction $f_{\text{ph}}(\varepsilon)$ de la forme

$$f_{\text{ph}}(\varepsilon) = [\exp(\varepsilon/kT) - 1]^{-1}. \tag{3.5.8}$$

En tenant compte de (3.5.8) et (3.5.3), on obtient pour la composante de phonons de l'énergie du cristal l'expression suivante:

$$E_{\text{ph}} = \int \varepsilon\,[\exp(\varepsilon/kT) - 1]^{-1}\,\varphi_{\text{ph}}(\varepsilon)\,d\varepsilon. \tag{3.5.9}$$

Cette expression est en accord avec l'expression (3.3.18) qui décrit l'énergie du réseau cristallin en « langage » d'ondes normales.

Phonons et photons. Les différences entre les phonons et les photons peuvent être résumées comme suit.

a) Le photon et le phonon sont de nature physique différente; le photon est le quantum du champ d'onde électromagnétique alors

que le phonon est le quantum du champ d'onde sonore (élastique). Les phonons n'« existent » que dans le réseau cristallin; il est absurde de parler d'un faisceau de phonons sortant d'un cristal.

b) L'impulsion du phonon se quantifie et est bornée par les limites de la zone de Brillouin; l'impulsion du photon peut prendre, en principe, n'importe quelle valeur. L'énergie du phonon a une valeur limite qui est caractéristique du cristal choisi; l'énergie du photon n'a pas de valeur limite.

c) Le photon possède deux polarisations. Le phonon a 3ν polarisations, ν étant le nombre minimal des atomes dans une maille élémentaire.

d) La loi de dispersion pour le photon est universelle et isotrope ($\varepsilon = pc$). La loi de dispersion pour le phonon dépend du choix du cristal et du choix de la direction dans ce cristal.

Les ensembles de photons ont été examinés en détail aux premier et deuxième chapitres du présent ouvrage. Plusieurs résultats obtenus dans ces chapitres peuvent être appliqués à des ensembles de phonons si, à côté des différences, on tient compte des analogies qui existent entre les photons et les phonons:

a) Le photon et le phonon ne portent pas de charge électrique et ne possèdent pas de masse au repos, ils sont localisés dans l'espace à une longueur d'onde près.

b) Le photon et le phonon possèdent les mêmes caractéristiques statistiques: ils sont des bosons ayant un potentiel chimique nul. Soulignons à ce propos l'analogie qui existe entre les expressions (3.5.8) et (1.3.25).

c) Par analogie avec les états $\mathbf{k}\alpha$ des photons on peut considérer les états $\mathbf{q}\alpha$ des phonons.

C'est surtout entre les photons et les phonons de Debye, c'est-à-dire les phonons considérés dans le cadre du modèle de Debye, que les analogies sont nombreuses. La longueur d'onde de ces phonons est très grande par rapport au paramètre du réseau, ce qui permet de remplacer le cristal par un milieu continu isotrope; pour cette raison, la loi de dispersion de ces phonons ($\varepsilon \sim \hbar q$) ainsi que le spectre d'excitation ($\varphi \sim \varepsilon^2$) s'avèrent analogues à la loi de dispersion et au spectre d'excitation des photons.

Les analogies qui existent entre les photons et les phonons permettent d'utiliser dans le cas des phonons l'appareil mathématique de la seconde quantification qui a été étudié dans les chapitres précédents relativement aux photons. En le faisant, il faut remplacer les oscillateurs de radiation (oscillateurs du champ de rayonnement) par des oscillateurs normaux répondant aux vibrations normales du réseau cristallin.

Soient C_s et C_s^+ respectivement les opérateurs de création et d'annihilation du phonon dans l'état s. L'opérateur $\mathbf{u}$ de déplacement du n-ième ion oscillant du réseau, possédant une masse M, peut s'écrire

sous la forme

$$\mathbf{u} = \sum_s (C_s \mathbf{u}_s + C_s^+ \mathbf{u}_s^*), \tag{3.5.10}$$

où

$$\mathbf{u}_s = \mathbf{e}_s \sqrt{\hbar/2MN_1\omega_s} \exp(-i\omega_s t + i\mathbf{q}_s\mathbf{n}). \tag{3.5.11}$$

La relation (3.5.10) est analogue à la relation (2.4.7) obtenue pour l'opérateur potentiel vecteur du champ d'une onde lumineuse, alors que la relation (3.5.11) correspond à la relation (2.4.8) pour les photons. Les éléments de matrice des phonons ont la même forme que les éléments de matrice (2.4.19) à (2.4.23) obtenus pour les photons. Par analogie avec (1.3.35), l'hamiltonien du réseau cristallin peut s'écrire sous la forme

$$H_{\text{ph}} = \sum_\alpha \sum_{\mathbf{q}} \hbar\omega \left(C_{\mathbf{q}\alpha}^+ C_{\mathbf{q}\alpha} + \frac{1}{2} \right). \tag{3.5.12}$$

En conclusion, il est utile de comparer les valeurs caractéristiques des énergies et des impulsions des photons et des phonons. Pour une longueur d'onde de la lumière égale à 1μ, l'énergie du photon vaut 1,2 eV. La valeur caractéristique maximale de l'énergie du phonon est de l'ordre de 0,01 eV. On en déduit que dans le domaine de la lumière visible et surtout dans le domaine ultraviolet, l'énergie du photon est beaucoup plus grande que celle du phonon. Dans l'infrarouge, ces énergies peuvent être comparables (pour des longueurs d'onde de la lumière de l'ordre de $10^2\mu$ et plus). Considérons maintenant les impulsions des photons et des phonons. Pour $\lambda = 1\mu$, le vecteur d'onde du photon est de 10^5 cm^{-1} environ. La valeur caractéristique du vecteur d'onde du phonon correspond aux dimensions de la zone de Brillouin et est donc égale à $\pi/a \approx 10^8$ cm^{-1}. Il s'ensuit que dans le proche ultraviolet, dans le domaine visible du spectre et surtout dans l'infrarouge, l'impulsion du photon est très petite par rapport à celle du phonon. On suppose dans ces conditions que le rôle des phonons dont les vecteurs d'onde $q \ll \pi/a$ est généralement sans importance. Ainsi, si l'énergie du photon est en règle générale beaucoup plus grande que l'énergie du phonon, une situation inverse se présente en ce qui concerne leurs impulsions : l'impulsion du photon est, en règle générale, bien inférieure à l'impulsion du phonon.

Interactions entre les quasi-particules. La relation (3.5.3) correspond à un cas simplifié où le gaz de quasi-particules est supposé parfait. Dans le cas général, il faut appliquer la relation (3.5.2), c'est-à-dire tenir compte des interactions entre les quasi-particules. Ces interactions déterminent toute une série de phénomènes physiques et font apparaître de nouveaux types de quasi-particules.

Interaction phonon-phonon. L'absence d'interaction entre les phonons correspond à l'harmonicité des vibrations des atomes (ions)

du réseau cristallin. Les interactions entre les phonons apparaissent lorsqu'on tient compte de l'anharmonicité des vibrations du réseau. Ces interactions causent plusieurs phénomènes macroscopiques tels par exemple que la dilatation thermique des cristaux, l'apparition d'un terme linéaire dans l'expression donnant la capacité calorifique du cristal, etc.

Interaction électron-phonon. A l'approximation adiabatique, les vibrations du réseau cristallin et les mouvements des électrons mis en commun par le cristal sont considérés séparément, autrement dit, sans qu'on tienne compte de l'interaction entre les électrons et les phonons. Dans ces conditions, on réussit à étudier correctement les états énergétiques du cristal ; pourtant toute une série d'effets importants dus à l'interaction entre les électrons et les phonons échappent à l'examen. Cette interaction se manifeste par l'absorption ou l'émission d'un phonon par l'électron, ce qui entraîne en particulier l'amortissement des ondes sonores dans le cristal et l'apparition de la résistance thermique ; par la diffusion de l'électron par le phonon, ce qui doit être considéré comme l'un des principaux mécanismes de la résistance électrique des cristaux ; par l'échange de phonons virtuels qui se produit entre deux électrons, ce qui entraîne une attraction efficace des électrons et détermine l'effet de supraconductivité ; par l'effet d'accompagnement de l'électron par un « nuage » de phonons qui peut modifier notablement la masse efficace et, de ce fait, faire apparaître une nouvelle quasi-particule appelée polaron.

Interaction électron-électron. Cette interaction est responsable en particulier de l'apparition d'ondes de plasma et, donc, de plasmons. En outre, elle peut avoir pour effet de provoquer l'apparition de quasi-particules qui présentent pour l'électronique quantique un intérêt tout particulier. Ces quasi-particules sont appelées excitons.

Interaction phonon-photon. Les photons et les phonons optiques « ondes longues » polarisés transversalement peuvent présenter une ressemblance extraordinaire en ce qui concerne les énergies, les impulsions et les polarisations. Entre les photons et ces phonons se produit une interaction qui peut provoquer dans le réseau cristallin l'apparition de nouvelles quasi-particules appelées polaritons. Le polariton peut être considéré comme une coopération particulière du photon et du phonon. Les polaritons sont détectés dans les cristaux ioniques. Ils présentent un intérêt considérable pour l'électronique quantique.

Excitons. On sait que l'absorption des photons par les diélectriques et par les semi-conducteurs peut provoquer l'apparition de paires électron-trou. Dans ces conditions, deux situations qualitativement différentes peuvent se présenter :

a) l'énergie du photon est supérieure à la largeur de la bande interdite ($\hbar\omega > \Delta E$) ; les comportements de l'électron de conduction

et du trou qui apparaissent sont indépendants l'un de l'autre : chacune de ces quasi-particules participe, indépendamment de l'autre, au transport de la charge électrique ;

b) l'énergie du photon est plus petite que la largeur de la bande interdite ($\hbar\omega < \Delta E$); l'électron de conduction et le trou qui apparaissent forment dans ce cas une paire couplée dont l'énergie de liaison a pour expression

$$\varepsilon = \Delta E - \hbar\omega. \qquad (3.5.13)$$

C'est à cette paire couplée qu'on donne le nom d'exciton. L'exciton est électriquement neutre et ne participe pas directement au transfert de la charge électrique. La formation des excitons explique l'absorption de la lumière dans les diélectriques qui n'entraîne pas de photoconductivité.

L'énergie de liaison ε de l'exciton se quantifie de même que l'énergie de tout état lié. L'interaction coulombienne qui intervient entre l'électron de conduction et le trou permet de considérer l'exciton, de façon approchée, comme un « atome » hydrogénoïde particulier dont les niveaux d'énergie sont définis au moyen d'une formule de la forme de (3.1.4) :

$$\varepsilon_n = -\mu e^4/2\hbar^2 n^2 \varepsilon_d^2, \qquad (3.5.14)$$

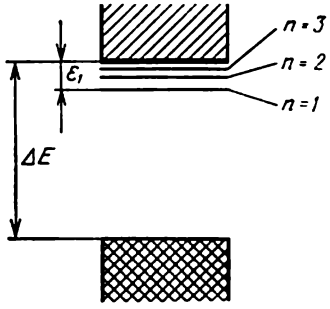


Fig. 3.32

où $\mu = m_e m_p/(m_e + m_p)$ est la masse réduite de l'électron et du trou, n un entier, ε_d la permittivité du cristal. La figure 3.32 montre la structure des niveaux d'énergie des excitons à proximité du fond de la bande de conduction. Le niveau inférieur des excitons ($n = 1$) se situe à la distance $\varepsilon_1 = \mu e^4/2\hbar^2\varepsilon_d^2$ du fond de la bande de conduction. La quantité ε_1 exprime l'énergie qu'il est nécessaire de dépenser pour décomposer l'exciton se trouvant dans l'état fondamental en un électron et un trou libres. La recombinaison d'un tel exciton libère une énergie égale à $\Delta E - \varepsilon_1$. Pour $\varepsilon_d = 5$ et $\mu = 0{,}5\ m$ on obtient $\varepsilon_1 \approx 0{,}25$ eV.

L'exciton peut aussi être considéré comme un « électron excité » qui reste en permanence près du trou produit ; dans des conditions bien déterminées, par exemple en cas de collision entre l'exciton et un atome d'impureté, une recombinaison de l'électron et du trou peut avoir lieu entraînant la libération de l'énergie d'excitation. Le dégagement d'énergie peut également avoir lieu lorsque l'exciton passe des états excités ($n > 1$) à l'état fondamental ($n = 1$). On voit donc que les excitons représentent des « accumulateurs d'énergie atomiques » de type particulier qui sont capables de transporter l'énergie d'un point du cristal à un autre. C'est cette propriété qui détermi-

ne toute l'importance que revêt leur participation aux différents phénomènes intervenant dans les cristaux.

Le degré de localisation spatiale de la fonction d'onde de l'exciton dépend du type de cristal. On admet généralement que les « dimensions » de l'exciton sont nettement supérieures à la distance qui sépare les nœuds du réseau cristallin. Toutefois, dans le cas des cristaux moléculaires, la « dimension » de l'exciton peut être de l'ordre de grandeur de cette distance. Dans ce cas, l'exciton doit être considéré comme un état excité de la molécule (exciton dit de Frenkel) passant d'une molécule à l'autre.

Interaction exciton-phonon. Il est incontestablement important de tenir compte de l'interaction entre les excitons et les phonons. C'est ainsi par exemple que sans tenir compte de cette interaction il serait difficile d'expliquer l'absorption excitonique de la lumière dans le cristal. En effet, supposons que l'absorption d'un photon a pour effet de produire l'apparition d'un exciton qui n'interagit pas avec les phonons (ni avec les autres excitons et les impuretés). Tout en conservant l'impulsion du photon, un tel exciton se déplacera dans le cristal, atteindra sa limite et finira par quitter ce cristal en se transformant en photon. Or, dans la réalité, l'exciton engendré par le photon interagit, et d'une façon assez intense, avec les autres quasi-particules et avant tout avec les phonons. Ce sont justement ces interactions qui déterminent le caractère du comportement de l'exciton dans le cristal.

Les phonons peuvent aussi participer aux processus mêmes de création et d'annihilation de l'exciton. C'est pourquoi on distingue les excitons produits lors des transitions directes et les excitons apparus au cours des transitions indirectes. Lors d'une transition directe, il y a absorption d'un photon et production d'un exciton. Une transition indirecte comporte aussi l'absorption d'un photon et la production d'un exciton mais en outre elle implique l'annihilation ou la production d'un phonon. Les conditions de conservation de l'énergie et de l'impulsion des particules sont de la forme :
pour une transition directe

$$\hbar\omega_\gamma = \varepsilon_{\text{exc}}, \quad \hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}_{\text{exc}}; \tag{3.5.15}$$

pour une transition indirecte

$$\hbar\omega_\gamma + \hbar\omega_{\text{ph}} = \varepsilon_{\text{exc}}, \quad \hbar\mathbf{k} + \mathbf{p}_{\text{ph}} = \mathbf{p}_{\text{exc}}, \tag{3.5.16a}$$

ou encore

$$\hbar\omega_\gamma = \varepsilon_{\text{exc}} + \hbar\omega_{\text{ph}}, \quad \hbar\mathbf{k} = \mathbf{p}_{\text{exc}} + \mathbf{p}_{\text{ph}}. \tag{3.5.16b}$$

Dans ces expressions, $\hbar\omega_\gamma$ et $\hbar\mathbf{k}$ sont l'énergie et l'impulsion du photon, $\hbar\omega_{\text{ph}}$ et $\mathbf{p}_{\text{ph}}$ l'énergie et l'impulsion du phonon, ε_{exc} et $\mathbf{p}_{\text{exc}}$ l'énergie et l'impulsion de l'exciton [l'énergie ε_{exc} ne doit pas être confondue avec l'énergie de liaison ε de l'exciton ; dans le cas des transitions directes, par exemple, on a $\varepsilon_{\text{exc}} = \Delta E_- - \varepsilon$, voir (3.5.13)].

La participation du phonon influe peu sur l'énergie de l'exciton, mais en revanche elle peut accroître considérablement son impulsion. Il est naturel que l'annihilation d'un tel exciton n'est possible, elle aussi, qu'à la suite d'une transition indirecte, par l'intermédiaire de la production d'un photon et de la production ou de l'annihilation d'un phonon (le phonon prend l'impulsion « en excédent » de l'exciton). Puisque la probabilité des transitions indirectes est moins grande que celle des transitions directes, il est clair que la « durée de vie » des excitons « indirects » est plus longue. La durée de vie qui est de l'ordre de 10^{-8} s pour les excitons « directs » peut atteindre une valeur allant jusqu'à 10^{-3} s dans le cas des excitons « indirects ». Cela permet d'obtenir de hautes concentrations en excitons, d'emmagasiner ces quasi-particules.

3.6. Tableau d'ensemble des transitions non optiques dans la substance

Remarques générales. Les transitions qui ne font pas intervenir les photons sont dites non optiques. Il est commode de diviser les transitions non optiques dans la substance en deux groupes : les transitions qui mettent en jeu les quasi-particules et les transitions qui ont lieu en cas de collisions entre les particules réelles (électrons, atomes, ions, molécules). Les transitions du premier groupe se produisent dans les cristaux ainsi que dans les verres et les liquides. Les transitions du deuxième groupe s'effectuent dans les gaz et les liquides.

Ce sont les transitions non optiques dans les gaz qui jouent un rôle important en électronique quantique. Le milieu gazeux est généralement représenté par un plasma à décharge gazeuse qui se caractérise par une concentration relativement élevée en particules chargées et excitées. On utilise aussi bien les décharges en régime impulsif que les décharges en régime continu ; ces dernières peuvent être soit à basse température (décharges luminescentes), soit à haute température (décharges d'arc).

Quand on dit que les photons n'interviennent pas dans les transitions non optiques, on a en vue des photons réels. Pourtant, les photons peuvent « participer » aux transitions non optiques d'une façon virtuelle (les photons virtuels). De tels photons sont produits et absorbés au cours de la transition et, bien entendu, ne peuvent pas être enregistrés. Comme il a été indiqué plus haut, les états virtuels n'obéissent pas à la loi de conservation de l'énergie et il est donc dépourvu de sens de se demander d'où l'électron prend de l'énergie pour la production d'un photon virtuel. Considérons, à titre d'exemple, la diffusion d'un électron (e) par un atome (A) :

$$A + e \rightarrow A^* + e. \qquad (3.6.1)$$

Le symbole A^* indique ici l'excitation de l'atome par suite de sa collision avec l'électron. Une partie de l'énergie cinétique de l'électron se transforme en énergie d'excitation. C'est un exemple caractéristique de transition non optique. Pourtant, ce même exemple peut être considéré avec des photons virtuels. A cet effet, au lieu de (3.6.1), écrivons

$$e \to e + \gamma, \quad A + \gamma \to A^*. \tag{3.6.2}$$

Ici, l'électron émet un photon virtuel qui est absorbé par l'atome. En d'autres termes, l'interaction entre l'électron et l'atome peut être considérée comme un échange de photons virtuels qui se produit entre les particules entrant en collision. De même que toute transition virtuelle, les processus décrits par (3.6.2) ne peuvent pas être divisés dans le temps; ils doivent être considérés comme un processus unique.

Ainsi, les transitions non optiques peuvent être ramenées à une « collection » de transitions optiques virtuelles. Cette circonstance peut être mise à profit lors du calcul des probabilités de transitions et de l'établissement des règles de sélection.

Transitions non optiques dans les solides. Le tableau des transitions non optiques dans le solide est assez riche. On y rattache notamment :

a) les transitions déterminées par les interactions entre les quasi-particules, indiquées au § 3.5 : les transitions phonon-phonon, électron-électron, électron-phonon, exciton-phonon, etc. ;

b) les transitions dues à l'interaction entre les atomes (ions) d'impureté et les vibrations du réseau cristallin : les passages des centres d'impureté à des niveaux énergétiques inférieurs comportant la production de phonons, d'excitons et d'autres quasi-particules ;

c) les transitions conditionnées par l'interaction entre les centres d'impureté (une telle interaction peut s'effectuer en particulier par l'échange d'excitons virtuels) ;

d) les transitions conditionnées par la recombinaison des paires électron-trou dans les semi-conducteurs et dans les diélectriques.

La recombinaison des électrons et des trous peut être tant radiative (avec émission d'un photon) que non radiative. La recombinaison non radiative peut s'effectuer suivant l'un des deux mécanismes principaux : la recombinaison à phonons lorsque l'énergie libérée est dépensée pour la production de phonons et la recombinaison par choc, lorsque l'énergie est transférée à d'autres électrons et trous (une sorte d'effet Auger). La probabilité de la recombinaison à phonons augmente notablement dans le cas où elle s'effectue non pas par une transition entre bandes mais par échelons : par les centres d'impureté situés dans la bande interdite (recombinaison à phonons par impuretés).

Collisions élastiques des particules dans les gaz. On distingue les collisions élastiques et les collisions inélastiques. Dans les collisions

élastiques l'énergie cinétique totale des particules entrant en collision reste constante; en d'autres termes, les particules n'échangent pas l'énergie qui est due aux degrés de liberté internes (les particules ne sont pas portées à des états plus excités ou à des états moins excités). Il ne se produit que l'échange d'énergie conditionné par les degrés de liberté de translation des particules entrant en collision. Indiquons trois types de collisions élastiques: entre les électrons (collisions *e-e*); entre les particules lourdes, c'est-à-dire les atomes, les ions et les molécules (collisions *A-A*); entre les électrons et les particules lourdes (collisions *e-A*).

En déterminant l'échange d'énergie cinétique des particules, les collisions élastiques sont responsables de l'établissement d'un état d'équilibre ou de quasi-équilibre du gaz de particules. L'échange d'énergie cinétique est le plus efficace durant les collisions entre les particules ayant la même masse; dans ce sens, les collisions *e-A* sont peu efficaces. Dans le cas d'un plasma à décharge gazeuse, la grande différence entre les masses des électrons et des atomes a pour conséquence la coexistance de deux ensembles statistiques relativement isolés: d'un gaz d'électrons et d'un gaz de particules lourdes. Chacun de ces ensembles peut se trouver dans un état proche de l'état d'équilibre mais à sa propre température: T_e pour les électrons et T_A pour les particules lourdes; généralement $T_e \gg T_A$. Pour cette raison, on peut considérer séparément les fonctions de distribution des composantes électronique et atomique du plasma à décharge gazeuse. Remarquons que la faible efficacité caractérise justement les collisions *e-A* élastiques qui sont responsables de l'établissement de l'état d'équilibre. Quant aux collisions *e-A* inélastiques examinées un peu plus loin, elles sont au contraire assez efficaces.

Soit $F(\varepsilon)\,d\varepsilon$ la probabilité pour qu'un électron ait l'énergie comprise dans l'intervalle de valeurs de ε à $\varepsilon + d\varepsilon$. Pour un gaz électronique en équilibre, la fonction $F(\varepsilon)$ a, en vertu de (3.4.15), (3.4.16) et (3.4.10), la forme suivante (la distribution de Maxwell):

$$F(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\varepsilon/(kT_e)^3} \exp(-\varepsilon/kT_e). \tag{3.6.3}$$

Il est aussi utile d'indiquer ici la distribution des électrons (dite distribution de Druwestein) caractéristique du cas où il existe un champ électrique continu E:

$$F(\varepsilon) = 1{,}63 \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_0^3} \exp(-\varepsilon^2/\varepsilon_0^2), \tag{3.6.4}$$

où

$$\varepsilon_0 = \sqrt{4m/3M}\, e\lambda E,$$

m étant la masse de l'électron, M la masse de la particule lourde, λ la longueur de libre parcours de l'électron. La distribution de Druwestein diffère de la distribution maxwellienne par une pente plus raide dans le domaine des grandes énergies.

Collisions inélastiques des particules dans les gaz. Durant les collisions inélastiques il se produit soit l'excitation soit au contraire la désexcitation des degrés de liberté internes (des degrés de liberté électroniques, de vibration et de rotation) des particules lourdes entrant en collision. Dans ces conditions, l'énergie cinétique totale des particules entrant en collision subit soit une diminution (chocs directs ou chocs de première espèce) soit une augmentation (chocs inverses ou chocs de seconde espèce). Indiquons les divers processus qu'on range dans la catégorie de collisions inélastiques.

A. Excitation et désexcitation des atomes par un choc électronique. Les processus caractéristiques sont les suivants:

$$A + e \rightarrow A^* + e, \tag{3.6.5}$$

$$A^* + e \rightarrow A + e, \tag{3.6.6}$$

$$A^* + e \rightarrow A^{**} + e, \tag{3.6.7}$$

$$A + e \rightarrow A^+ + e + e. \tag{3.6.8}$$

Dans le processus (3.6.5), l'atome est excité à partir de l'état fondamental et dans le processus (3.6.7) à partir de l'état excité. Au cours du processus (3.6.8) a lieu l'ionisation de l'atome.

B. Excitation et désexcitation des molécules par un choc électronique. Les processus caractéristiques (pour une certaine molécule biatomique AB) sont les suivants:

$$AB + e \rightarrow (AB)^* + e, \tag{3.6.9}$$

$$(AB)^* + e \rightarrow AB + e, \tag{3.6.10}$$

$$AB + e \rightarrow A^* + B^* + e, \tag{3.6.11}$$

$$AB + e \rightarrow (AB^+)^* + e + e, \tag{3.6.12}$$

$$AB + e \rightarrow (A^+)^* + B^* + e + e, \tag{3.6.13}$$

$$AB + e \rightarrow (AB^-)^* \rightarrow A^* + (B^-)^*, \tag{3.6.14}$$

$$AB + e \rightarrow (AB^-)^* \rightarrow (AB)^* + e. \tag{3.6.15}$$

On s'aperçoit facilement que le tableau est plus riche dans le cas de l'excitation électronique des molécules que dans celui de l'excitation électronique des atomes. On doit avoir en vue que le signe * appliqué à la molécule signifie ici l'excitation non seulement des niveaux électroniques mais aussi des niveaux vibrationnels et rotationnels. Dans le processus (3.6.11), la molécule excitée se dissocie en atomes dont chacun peut se trouver dans un état excité. Dans le

processus (3.6.13), l'ion moléculaire excité se dissocie en un atome et un ion atomique. Dans les processus (3.6.14) et (3.6.15), il se produit d'abord la capture d'un électron par la molécule, comportant la production d'un ion moléculaire $(AB^-)^*$, et ensuite soit la dissociation de cet ion soit sa transformation en une molécule excitée $(AB)^*$.

C. Collisions inélastiques atome-atome. Les processus de deux types sont possibles:

$$A + B \rightarrow A^* + B, \tag{3.6.16}$$

$$A + B^* \rightarrow A^* + B. \tag{3.6.17}$$

Dans le processus (3.6.16), l'excitation de l'atome A a lieu grâce à l'énergie cinétique de l'atome B, alors que dans le processus (3.6.17) elle est due à la désexcitation correspondante de l'atome B; ce dernier processus a un caractère de résonance. Des processus analogues peuvent avoir lieu non seulement lors des collisions entre les atomes mais également en cas de collisions entre les atomes et les molécules; il en résulte une excitation des niveaux vibrationnels et rotationnels de la molécule; en outre, les molécules excitées peuvent se dissocier.

D. Collisions provoquant la recombinaison des particules chargées. Les recombinaisons suivantes peuvent se produire: la recombinaison électron-ion (un électron se recombine avec un ion positif) et la recombinaison ion-ion (un ion positif se recombine avec un ion négatif).

E. Collisions entre les atomes et les molécules provoquant des réactions chimiques déterminées. La diversité extraordinaire des processus réunis sous le terme commun de « processus chimiques » est évidente.

Les collisions inélastiques dans un gaz d'électrons et de particules atomiques lourdes seront examinées de plus près au § 3.7.

Migration de l'énergie. Par migration de l'énergie on entend un transfert non radiatif de l'énergie d'excitation électronique d'un point de l'espace à un autre. Dans les solutions, la migration de l'énergie se ramène au transfert de l'énergie d'une molécule excitée (appelée donneur d'énergie ou sensibilisateur) à une molécule non excitée (accepteur d'énergie) se trouvant à une distance relativement petite. Dans les cristaux, la migration de l'énergie d'un centre d'impureté à un autre peut se produire de différentes manières. Le mécanisme le plus important de la migration de l'énergie est son transfert par les excitons. L'excitation d'un centre d'impureté (donneur d'énergie) peut être réalisée sous la forme d'un exciton qui peut, en se déplaçant au sein du cristal, assurer l'excitation d'un autre centre d'impureté (accepteur d'énergie). En analysant ce processus, il convient de tenir compte tant des excitons réels qui diffusent dans le cristal d'un point vers un autre, que des excitons virtuels que peuvent échanger deux centres d'impureté interagissant l'un avec l'autre.

3.7. Collisions atomiques inélastiques

Section efficace de collision inélastique électron-atome considérée à l'approximation de Born. Envisageons le processus suivant: un électron se diffuse sur un champ de forces atomiques U; il en résulte le passage de l'électron de l'état caractérisé par le vecteur d'onde $\mathbf{q}$ à l'état caractérisé par le vecteur d'onde $\mathbf{q}'$ et le passage de l'atome d'un niveau énergétique n à un niveau énergétique m. Utilisons l'approximation de Born, c'est-à-dire considérons le potentiel d'interaction U comme une perturbation. En appliquant la relation (2.3.29), écrivons la probabilité de diffusion de l'électron dans l'intervalle d'angle solide $d\Omega$, par unité de temps, sous la forme

$$dw_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m, \mathbf{q}' | U | n, \mathbf{q}\rangle|^2 \varphi(\varepsilon)\, d\Omega, \tag{3.7.1}$$

où $\varphi(\varepsilon)$ est la densité des états de l'électron libre d'énergie ε par intervalle d'énergie unité et par angle solide unité. En posant, par souci de simplification, $V = 1$ et en appliquant la relation (2.3.32), mettons (3.7.1) sous la forme

$$dw_{nm} = \frac{(2m)^{3/2}\sqrt{\varepsilon}}{4\pi^2\hbar^4} |\langle m, \mathbf{q}' | U | n, \mathbf{q}\rangle|^2 d\Omega. \tag{3.7.2}$$

Désignons les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final de l'atome respectivement par ψ_n et ψ_m; la fonction d'onde d'un électron se déplaçant librement est de la forme $\exp(i\mathbf{qr})$. Dès lors

$$\langle m, \mathbf{q}' | U | n, \mathbf{q}\rangle = \int \psi_m^* U \psi_n \exp[i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}]\, dV. \tag{3.7.3}$$

L'intégration se fait ici sur les coordonnées de tout le système (de l'électron et de l'atome). En supposant que l'intégration sur les coordonnées de l'atome est effectuée, récrivons (3.7.3) sous la forme

$$\langle m, \mathbf{q}' | U | n, \mathbf{q}\rangle = \int U_{mn} \exp[i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}]\, d\mathbf{r}. \tag{3.7.4}$$

Dans cette dernière expression il ne reste qu'à intégrer sur les coordonnées de l'électron.

Divisons (3.7.2) par la densité de flux d'électrons incidents (elle est égale à $\hbar q/m$) et, en outre, utilisons l'expression (3.7.4). Finalement, on obtient pour la section efficace différentielle du processus de collision inélastique considéré l'expression suivante (formule de Born):

$$d\sigma_{nm} = \frac{m^2}{2\pi^2\hbar^4} \left| \int U_{mn}(r) \exp[i(\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}]\, d\mathbf{r} \right|^2 d\Omega. \tag{3.7.5}$$

Dans le cas particulier où $n = m$, l'expression (3.7.5) décrit une collision élastique.

En intégrant (3.7.5) par rapport aux angles, on trouve la section efficace intégrale du processus considéré

$$\sigma_{nm} = 2\pi \int_0^\pi \frac{d\sigma_{nm}}{d\Omega} \sin\theta \, d\theta, \tag{3.7.6}$$

où θ est l'angle de diffusion de l'électron.

Pour déterminer, à l'approximation de Born, la section efficace de collision électron-atome, il est nécessaire de calculer la quantité $U_{mn}(r)$, ce qui exige la connaissance des fonctions d'onde des états initial et final de l'atome ainsi que de la forme du potentiel d'interaction. Dans le cas le plus simple des atomes hydrogénoïdes, le potentiel d'interaction se ramène à l'interaction coulombienne entre l'électron libre et l'électron périphérique de l'atome. L'approximation de Born donne de bons résultats pour des énergies des électrons suffisamment grandes, permettant de considérer l'énergie d'interaction entre l'électron et l'atome comme une perturbation (voir à ce propos fig. 3.33).

Excitation et ionisation des atomes par chocs électroniques. Désignons par $\sigma_{nm}(v)$ la section efficace du processus de transition de l'atome d'un niveau n à un niveau m par suite d'une collision de l'atome avec un électron animé d'une vitesse v. Pour plus de rigueur, il faudrait considérer la vitesse relative des particules entrant en collision ; l'emploi de la vitesse de l'électron se justifie ici par la grande différence qui existe entre les masses de l'atome et de l'électron. L'électron parcourra en unité de temps une distance égale à v et entrera en collision avec chacun des atomes qui ont pénétré dans le volume $v\sigma_{nm}(v)$. Si N_n est le nombre des atomes dans le niveau n, par unité de volume, le nombre de collisions considérées pour un seul électron, en unité de temps, est égal à $N_n v\sigma_{nm}(v)$. Soient n_e le nombre d'électrons par unité de volume et $F(v)$ la fonction de distribution des électrons en vitesse ; alors $n_e F(v)\,dv$ est le nombre, par unité de volume, des électrons dont les vitesses sont comprises dans l'intervalle de v à $v + dv$. En multipliant ce nombre par la quantité $N_n v\sigma_{nm}$ et en intégrant par rapport aux vitesses des électrons, on trouve le nombre de transitions $n \to m$ par unité de temps et par unité de volume :

$$N_{n\to m} = N_n W_{nm}, \tag{3.7.7}$$

où

$$W_{nm} = n_e \int_{v_0}^{\infty} \sigma_{nm}(v) F(v) v \, dv. \tag{3.7.8}$$

W_{nm} étant la probabilité du processus considéré, par unité de temps, rapportée à un événement de collision ; v_0 la vitesse minimale de

l'électron pour laquelle la transition $n \to m$ est énergétiquement possible. Si ΔE est la différence entre les énergies des niveaux n et m de l'atome, on a $v_0 = \sqrt{2\Delta E/m}$.

La probabilité d'une ionisation de l'atome dans l'état n par suite d'un choc électronique est décrite au moyen d'une expression analogue à (3.7.8); on remplace la section efficace d'excitation $\sigma_{nm}(v)$ par la section efficace d'ionisation $\sigma_n^{(i)}(v)$.

Les sections efficaces σ_{nm} et $\sigma_n^{(i)}$ sont calculées en utilisant l'approximation de Born; pour $v \gg v_0$, les résultats du calcul s'accordent

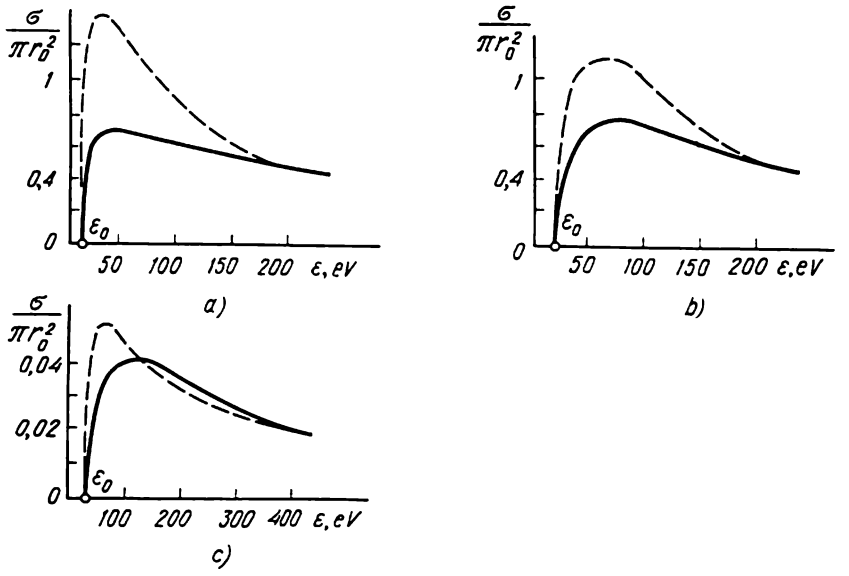


Fig. 3.33

assez bien avec les sections efficaces expérimentales. La figure 3.33 montre: a) la section efficace d'excitation d'un atome d'hydrogène de l'état $1s$ à l'état $2p$; b) la section efficace d'ionisation d'un atome d'hydrogène dans l'état $1s$; c) la section efficace d'excitation d'un atome d'hélium de l'état ^1S ($n=1$) à l'état ^1P ($n=3$). Les courbes expérimentales sont représentées en traits pleins et les courbes de calcul en traits interrompus. En abscisses est portée l'énergie des électrons (en eV) et en ordonnées, le rapport de la section efficace σ à la quantité πr_0^2, où r_0 est le rayon classique de l'électron (voir § 2.6). L'allure qualitative est la même pour toutes les courbes: les sections efficaces croissent linéairement à proximité du seuil d'énergie ε_0 de l'électron et diminuent pour de grandes énergies des électrons.

Indiquons certaines propriétés des transitions provoquées par des chocs électroniques: a) la probabilité de transition est maximale

pour des niveaux voisins de l'atome, les probabilités de « sauts » par un seul ou plusieurs niveaux sont faibles; b) dans les transitions par chocs entre les niveaux excités supérieurs, les probabilités de passage vers le haut et vers le bas entre les niveaux voisins sont, avec une bonne précision, égales l'une à l'autre.

Les sections efficaces d'excitation et d'ionisation varient suivant que la transition considérée est a) optiquement permise, b) optiquement interdite mais se produit sans modification de la multiplicité, c) optiquement interdite et comporte une modification de la multiplicité. Pour les transitions du type a), les sections efficaces diminuent avec l'augmentation de l'énergie des électrons suivant une loi de $\ln \varepsilon/\varepsilon$; pour les transitions du type b) suivant une loi de $1/\varepsilon$; quant aux sections efficaces des transitions du type c) elles subissent une baisse encore plus accentuée, les sections ne sont pas grandes que lorsque les énergies des électrons sont situées au voisinage du seuil d'énergie. Comme exemple de transitions optiquement permises on peut citer: l'excitation des états p à partir des états s, l'ionisation des atomes à électrons périphériques s et p, etc. Les courbes de la figure 3.33 se rapportent aux transitions optiquement permises.

Excitation et ionisation des molécules par chocs électroniques. Les transitions entre les niveaux électroniques de la molécule seront

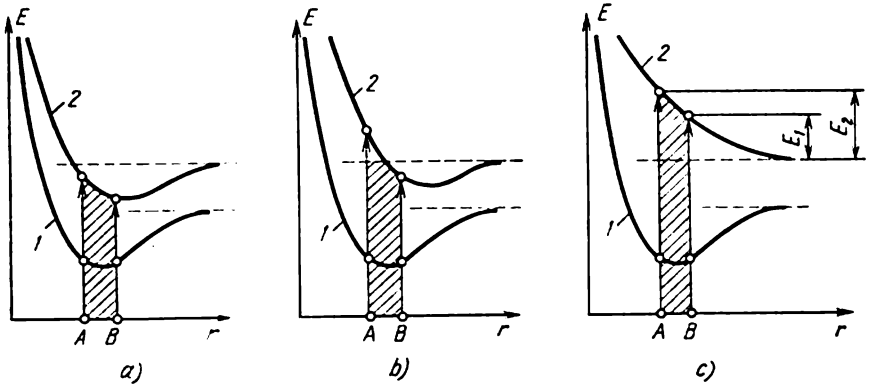


Fig. 3.34

examinées à l'aide du principe de Franck-Condon: en cas de changement de l'état électronique de la molécule, les positions relatives et les vitesses des noyaux atomiques ne parviennent pas à varier notablement. Il s'ensuit, pour les transitions électroniques, quelques conséquences que nous allons considérer sur l'exemple d'une molécule biatomique. La figure 3.34 montre, pour trois situations possibles, les courbes traduisant la variation de l'énergie potentielle de l'état initial (courbes *1*) et de l'état final (courbes *2*) de la molécule. Les distances entre les noyaux de la molécule, correspondant au niveau vibrationnel fondamental dans l'état initial de la molécule,

prennent, dans les trois cas, les valeurs comprises entre les points A et B. En vertu du principe de Franck-Condon cette distance doit aussi rester dans les limites indiquées après la transition : le principe de Franck-Condon ne permet les transitions d'un état électronique à un autre que suivant les directions verticales (voir les flèches sur la fig. 3.34). Il en résulte trois situations possibles :

a) l'état final : dans le domaine des niveaux vibrationnels de la courbe de potentiel supérieure ; il se produit un passage de l'état fondamental à l'état électronique excité et à l'état vibrationnel excité ;

b) l'état final : en partie dans le spectre énergétique continu et en partie dans le domaine des niveaux vibrationnels de la courbe supérieure ; dans ce cas une partie des transitions provoque la dissociation de la molécule et une autre partie l'excitation des niveaux électroniques et vibrationnels ;

c) l'état final : dans le spectre continu ; la molécule se dissocie et l'énergie cinétique relative des atomes et des ions se trouve comprise dans l'intervalle de valeurs de E_1 à E_2.

L'ionisation représente un cas particulier du passage de la molécule à l'état électronique supérieur. Dans ce cas, la courbe de potentiel supérieure de la figure 3.34 répond à l'état électronique non pas de la molécule AB mais de l'ion moléculaire $(AB)^+$. Les transitions du type a) ont pour effet la production d'un ion stable $(AB)^+$ alors que les transitions du type c) provoquent la dissociation de la molécule en un atome neutre et un ion atomique ($A + B^+$ ou $A^+ + B$).

La collision entre un électron et une molécule peut également entraîner la formation d'un ion moléculaire négatif grâce à la capture de l'électron par la molécule au cours du changement de son état électronique. Dans ces conditions, les cas suivants peuvent se présenter : a) l'ion moléculaire négatif s'avère instable et se dissocie en un atome neutre et un ion atomique négatif (ce processus porte le nom de dissociation avec adhérence) ; b) il y a apparition d'un ion moléculaire négatif dans un état vibrationnel excité, qui peut soit s'avérer stable (pour des pressions relativement élevées du gaz), soit émettre un électron au bout d'un temps de l'ordre de 10^{-8} s, et donc se transformer en une molécule neutre dans l'état vibrationnel excité.

La probabilité d'une excitation directe des niveaux de vibration et de rotation par un choc électronique est extrêmement petite. L'excitation de ces niveaux se fait par une voie indirecte, soit par suite du changement des états électroniques de la molécule, soit par suite de la production d'un ion moléculaire négatif qui émet ensuite l'électron capturé. Cette dernière variante caractérise notamment l'excitation des niveaux vibrationnels des molécules N_2 et CO_2.

Transfert de l'excitation lors des collisions atome-atome. Désignons par $\sigma_{nm}(v)$ la section efficace du processus de passage de l'atome du type A d'un niveau n à un niveau m par suite de la collision avec un atome du type B; v la vitesse du mouvement relatif des particules entrant en collision. L'état quantique de l'atome du type B est supposé inchangé par suite de la collision. Ce processus peut être considéré par analogie avec le processus d'excitation électronique de l'atome à cette différence près que pour l'excitation on utilise ici non pas l'énergie cinétique de l'électron mais celle d'un autre

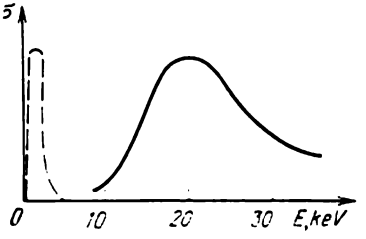


Fig. 3.35

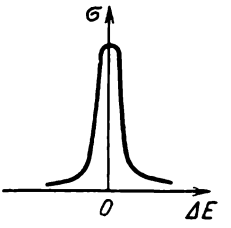


Fig. 3.36

atome (de l'atome du type B). Le nombre de transitions $n \to m$ par unité de temps et par unité de volume est déterminé à l'aide de la relation

$$N_{n\to m} = N^{\mathrm{B}} N_n^{\mathrm{A}} \int_{v_0}^{\infty} \sigma_{nm}(v) F(v) v\, dv, \qquad (3.7.9)$$

où N^{B} est le nombre d'atomes du type B par unité de volume; N_n^{A} le même nombre pour les atomes du type A au niveau n; $F(v)$ la probabilité pour que l'atome du type B ait la vitesse v par rapport à l'atome du type A, v_0 le seuil de vitesse relative.

Remarquons que v_0 doit être de l'orde de grandeur de la vitesse de l'électron de la couche externe. Si pour un choc électronique cette condition est réalisée pour une énergie de l'électron incident égale à l'énergie d'excitation ou d'ionisation de l'atome, dans le cas du choc atomique elle est satisfaite pour des vitesses $\sqrt{M/m}$ fois plus élevées (M étant la masse de l'atome); autrement dit, dans le cas des collisions atome-atome, le seuil d'énergie E_0 est égal à environ 100 fois l'énergie d'excitation ou d'ionisation.

Sur la figure 3.35 sont comparées les sections efficaces d'excitation d'un atome d'hélium de l'état ^1S ($n = 1$) à l'état ^1P ($n = 3$) pour des cas d'excitation par les électrons (courbes en traits interrompus) et par les atomes d'hydrogène (courbe en traits pleins) en fonction de l'énergie relative des particules entrant en collision. Ainsi, comme il est visible sur cette figure, l'excitation d'un atome par le transfert d'une partie de l'énergie cinétique d'un autre atome est

moins efficace que l'excitation obtenue par collision électron-atome car elle exige une énergie de seuil E_0 assez élevée. Pour des énergies inférieures à E_0 les collisions atome-atome deviennent élastiques.

Pourtant la situation change si au lieu de l'énergie cinétique de l'atome on utilise pour l'excitation l'énergie de ses degrés de liberté internes. Cela signifie qu'il faut considérer des processus dans lesquels les collisions atome-atome ont pour effet de provoquer l'excitation de l'atome du type A qui passe du niveau n au niveau m et la désexcitation de l'atome du type B qui passe du niveau k au niveau i. Désignons par ΔE la quantité

$$\Delta E = (E_k - E_i) - (E_m - E_n), \tag{3.7.10}$$

où $E_k - E_i$ est l'énergie d'excitation d'un atome du type B et $E_m - E_n$ l'énergie d'excitation d'un atome du type A. La section efficace $\sigma(\Delta E)$ d'un tel processus présente un maximum aigu pour $\Delta E = 0$ (fig. 3.36), ce qui témoigne de son caractère de résonance. A la différence du processus de prélèvement d'énergie aux degrés de liberté de translation des particules que nous avons considéré plus haut, on est ici en présence d'un vrai processus d'échange. La réalisation de ce processus n'exige pas que l'énergie du mouvement relatif des atomes entrant en collision soit élevée.

De ce qui précède il découle qu'en considérant le transfert de l'excitation durant les collisions des atomes il convient de distinguer entre un mécanisme cinétique des gaz qui ne « travaille » que lorsque les atomes ont des énergies relativement élevées et un mécanisme de résonance qui « travaille » lorsque les atomes ont des basses énergies à condition que les énergies d'excitation des particules entrant en collision soient voisines l'une de l'autre.

Transfert de l'excitation lors des collisions atome-molécule. Dans les collisions atome-molécule c'est le mécanisme cinétique des gaz de l'excitation des niveaux rotationnels et vibrationnels de la molécule qui « travaille » bien. Cela signifie que l'énergie du mouvement de translation de l'atome (ou d'une autre molécule) se transforme directement en énergie des vibrations et des rotations de la molécule.

Envisageons le modèle simple d'un rotateur rigide constitué par deux atomes de masse M, dont l'un est frappé par une particule de masse M_1 et d'énergie E_1 tombant à un angle de 90° par rapport à l'axe du rotateur. Le rapport de l'énergie ΔE cédée au rotateur lors de la collision à l'énergie E_1 est défini par l'expression

$$\Delta E/E_1 = 4MM_1/(M + M_1)^2. \tag{3.7.11}$$

Pour $M \approx M_1$ ce rapport prend une valeur élevée. En cas de choc électronique, on a $M_1/M \approx 10^{-4}$ et, par conséquent, $\Delta E/E_1 \approx 10^{-4}$. On voit donc que l'efficacité de l'excitation électronique directe des degrés de liberté de rotation est extrêmement faible.

Pour le modèle d'un oscillateur biatomique, dans le cas où la particule incidente de masse M_1 tombe suivant la direction de l'axe de l'oscillateur, on peut obtenir, après quelques simplifications, une expression donnant l'énergie cédée par suite de la collision:

$$\Delta E = \mu^2 (4\pi^2\omega^2/\alpha^2 M) \exp(-2\pi\omega/\alpha v), \qquad (3.7.12)$$

où ω est la pulsation des vibrations, v la vitesse relative des particules entrant en collision, $\alpha \approx (2 \text{ à } 5)\, 10^8 \text{ cm}^{-1}$, $\mu = 2MM_1/(2M + M_1)$. La valeur de μ est environ 10^4 fois plus petite pour un choc électronique que pour un choc atomique. Compte tenu de ce fait, on déduit de (3.7.12) que l'énergie ΔE est 10^8 fois plus petite pour un choc électronique que pour un choc atomique. Cela signifie que dans le cas des degrés de liberté de vibration de la molécule, l'excitation électronique directe s'avère aussi peu efficace.

Recombinaisons électron-ion et ion-ion. Lors de la recombinaison électron-ion, un ion positif, atomique ou moléculaire, capte un électron et se transforme en un atome neutre ou en une molécule neutre. Il en résulte le dégagement d'une certaine énergie (dite énergie de recombinaison). Indiquons les mécanismes possibles de la recombinaison électron-ion:

la recombinaison s'accompagnant d'une émission d'un photon

$$A^+ + e \rightarrow A^* + \gamma \qquad (3.7.13)$$

(l'énergie de recombinaison est emportée par le photon);

la recombinaison par une collision triple

$$A^+ + e + X \rightarrow A + X \qquad (3.7.14)$$

(l'énergie de recombinaison est emportée par la troisième particule qui peut être représentée par un deuxième électron);

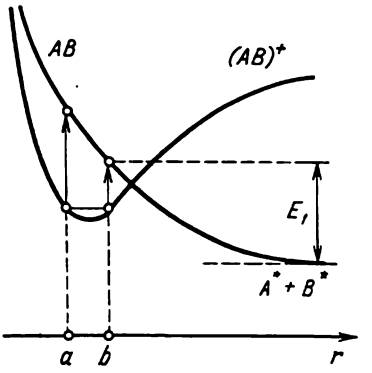


Fig. 3.37

la recombinaison avec dissociation

$$(AB)^+ + e \rightarrow AB \rightarrow A^* + B^*. \qquad (3.7.15)$$

Analysons de plus près ce dernier mécanisme de recombinaison. La figure 3.37 montre les courbes énergétiques pour l'ion moléculaire primaire $(AB)^+$ et la molécule AB. Par capture d'un électron, l'ion $(AB)^+$ se transforme en la molécule AB. Suivant le principe de Franck-Condon, les transitions entre états se produisent alors dans l'intervalle $a - b$; comme il est facile de le voir, les états finaux ne sont pas stables, de sorte que la molécule AB se dissocie en atomes A et B dont chacun peut se trouver dans un état excité; l'énergie dégagée E_1 se transforme en énergie cinétique des atomes A et B.

Dans le cas d'une recombinaison ion-ion, il y a interaction entre un ion positif et un ion négatif. Ses mécanismes possibles sont les suivants:

la recombinaison avec émission d'un photon

$$A^+ + B^- \rightarrow (AB)^* + \gamma; \tag{3.7.16}$$

la recombinaison avec neutralisation mutuelle lors de l'échange de charge

$$A^+ + B^- \rightarrow A^* + B^*; \tag{3.7.17}$$

la recombinaison par une collision triple

$$A^+ + B^- + X \rightarrow (AB)^* + X. \tag{3.7.18}$$

Observons que dans les cas a) et c) on peut obtenir par suite de la recombinaison ion-ion les divers états moléculaires excités.

Enfin, indiquons la possibilité d'une recombinaison ion-ion avec la participation des ions atomiques et moléculaires ou des ions uniquement moléculaires.

Processus chimiques. Les composés chimiques sont en principe des emmagasineurs d'énergie efficaces. Cela rend les processus chimiques se déroulant aussi bien dans la phase gazeuse que dans la phase liquide très intéressants pour l'électronique quantique. La réaction chimique peut avoir pour effet l'apparition de molécules excitées tant électroniquement que vibrationnellement. C'est l'excitation des niveaux vibrationnels des molécules qui suscite le plus d'intérêt.

En abordant l'étude des processus chimiques il est nécessaire d'examiner: a) comment l'énergie dégagée est répartie par divers degrés de liberté et entre les niveaux énergétiques des molécules participant au processus; b) quelle est la vitesse de déroulement du processus et quels sont les facteurs dont elle dépend; c) la rapidité et le mode de désexcitation des niveaux des molécules.

La répartition de l'énergie par degrés de liberté et par niveaux de la molécule s'étudie le mieux dans le cas d'une réaction de substitution du type

$$A + BC \rightleftharpoons AB + C. \tag{3.7.19}$$

L'énergie qui se dégage dans la réaction (3.7.19) se transforme en énergie cinétique des produits formés et en énergie de vibration de la molécule AB. La répartition de l'énergie par degrés de liberté dépend des masses M_A, M_B, M_C respectivement des atomes A, B et C. Pour une meilleure excitation des degrés de liberté de vibration il faut que soit satisfaite la condition $M_A \approx M_B \gg M_C$.

Pour assurer une excitation rapide des niveaux de la molécule il est nécessaire que la vitesse de la réaction chimique soit suffisam-

ment grande. Une vitesse élevée de la réaction peut être obtenue artificiellement au moyen d'une irradiation lumineuse ou d'une décharge électrique. Pourtant, un tel procédé entraîne de fortes dépenses d'énergie. Aussi semble-t-il plus avantageux d'utiliser des réactions en chaîne embranchées dont les vitesses peuvent être élevées et ne dépendent que faiblement de l'énergie dépensée à leur initiation.

Indiquons, à titre d'exemple, la réaction entre l'hydrogène et le fluor qui se déroule suivant le schéma

$$\left.\begin{array}{l} \text{a) } F_2 \rightarrow F + F, \\ \text{b) } F + H_2 \rightarrow H + HF\ (v \leqslant 3) \\ (v \text{ est ici le nombre quantique de vibration de la molécule HF}), \\ \text{c) } H + F_2 \rightarrow F + HF\ (v \leqslant 6), \\ \text{d) } F_2 + HF\ (v \geqslant 4) \rightarrow HF\ (v \leqslant 4) + F + F. \end{array}\right\} \quad (3.7.20)$$

Les chaînes de réaction apparaissent dans l'étape a), se prolongent dans les étapes b) et c) et se ramifient dans l'étape d). Après cela, a lieu la distruction des chaînes, non indiquée dans (3.7.20). On sait que les réactions en chaîne ne peuvent se dérouler que dans des domaines de pressions et de températures bien déterminés.

Outre les molécules biatomiques, on peut également utiliser des molécules polyatomiques. C'est ainsi en particulier que la transmission de l'énergie dans les processus chimiques peut s'avérer efficace lorsqu'un quantum d'énergie de vibration d'une molécule biatomique de fréquence suffisamment élevée se transforme en deux quanta d'énergie de vibration d'une molécule polyatomique, par exemple,

$$HCl\ (v = 1) + CO_2\ (v_1 = 0,\ v_2 = 0,\ v_3 = 0) \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons HCl\ (0) + CO_2\ (0,\ 1,\ 1). \quad (3.7.21)$$

Les niveaux vibrationnels des molécules biatomiques se caractérisent par une durée de vie relativement grande. Cela permet d'« accumuler » un grand nombre de molécules biatomiques excitées qui peuvent être utilisées pour une transmission rapide par résonance de l'énergie de vibration à un type déterminé de vibration des molécules polyatomiques possédant un système commode de niveaux énergétiques.

3.8. Eléments de cinétique physique. Processus de relaxation

Processus de relaxation. Les milieux solides, liquides et gazeux qu'on considère en électronique quantique sont généralement hors de l'équilibre thermodynamique. Aussi sont-ils caractérisés par les processus de relaxation qui prennent naissance dans tout système macroscopique hors d'équilibre et favorisent son retour à l'état d'équilibre. Si l'action extérieure qui met le système hors d'équilibre

est arrêtée et le système hors d'équilibre est abandonné à lui-même, les processus de relaxation provoqueront inévitablement l'établissement de l'équilibre. Si l'action extérieure continue à s'exercer, les processus de relaxation et les processus d'excitation peuvent se compenser, ce qui pourra avoir pour résultat l'établissement d'un état hors d'équilibre permanent.

Les processus de relaxation sont irréversibles; ils s'accompagnent nécessairement de la transformation d'une partie de l'énergie interne du système en chaleur, c'est-à-dire d'une dissipation de l'énergie. Le caractère des processus de relaxation est déterminé, premièrement, par les caractéristiques thermodynamiques du système et, deuxièmement, par l'interaction (les collisions) entre les particules qui constituent le système considéré.

Dans certains cas, le processus d'établissement de l'équilibre dans un système fermé peut être divisé en deux étapes. Dans la première étape, l'équilibre s'établit dans les limites des parties relativement petites du système macroscopique considéré. Ceci s'explique par le petit nombre de collisions entre les particules (processus de relaxation dits rapides). Dans la deuxième étape, l'équilibre s'établit dans les limites de tout le macrosystème. Cela exige un grand nombre de collisions (processus de relaxation dits lents).

Si t_0 est le temps de libre parcours des particules entre deux collisions consécutives, le temps t_1 de première étape d'établissement de l'équilibre peut être évalué comme suit:

$$t_1 \approx t_0. \tag{3.8.1}$$

La quantité t_1 peut être considérée comme donnant le temps de relaxation pour les processus rapides. Après la première étape, tout se passe comme si le système macroscopique était divisé en plusieurs parties dont chacune est dans son propre état d'équilibre et se décrit par ses paramètres thermodynamiques (sa température, son potentiel chimique, etc.). Dans ces conditions, les parties du système ne sont pas en équilibre entre elles, ce qui témoigne évidemment de leur interaction relativement faible. Cet état du système macroscopique est appelé état de quasi-équilibre.

Dans la deuxième étape de l'établissement de l'équilibre, les processus de relaxation lents aboutissent à une égalisation progressive des températures, des potentiels chimiques et des autres paramètres du système macroscopique en quasi-équilibre. Il en résulte l'établissement d'un équilibre total. Le temps de relaxation t_2 pour les processus lents peut être évalué comme suit:

$$t_2 \approx t_0 \, (L/l)^2, \tag{3.8.2}$$

L étant les dimensions géométriques du système et l la longueur de libre parcours des particules. Si $l \ll L$, on a $t_1 \ll t_2$; c'est justement dans de tels cas que les processus de relaxation peuvent être

classés en processus rapides et processus lents. Remarquons que dans certains cas la condition $l \ll L$ peut n'être pas satisfaite lorsqu'on utilise par exemple des températures très basses ou des gaz très raréfiés; dans de tels cas, la longueur l de libre parcours est grande.

Si les processus de relaxation rapides sont déterminés avant tout par le caractère des interactions (des collisions) des particules, les processus lents dépendent aussi de façon considérable des caractéristiques macroscopiques, c'est-à-dire des paramètres thermodynamiques que possèdent les parties du macrosystème. Cela signifie qu'au lieu de l'étude à l'échelle microscopique qui est obligatoire pour les processus rapides, les processus lents peuvent être considérés à l'échelle macroscopique. On étudie à l'échelle macroscopique les phénomènes lents tels que la viscosité, la diffusion, la conductibilité calorifique, la conductibilité électrique et autres. En plus des paramètres thermodynamiques locaux, on introduit dans cette étude des caractéristiques cinétiques moyennes dites coefficients cinétiques: de viscosité, de diffusion, de conductibilité calorifique, etc.

Le tableau que nous venons de brosser est un tableau simplifié. Les situations réelles apportent de diverses complications. Faisons à ce propos deux remarques.

Premièrement, les particularités d'interaction des particules peuvent provoquer un établissement plus rapide de l'équilibre suivant un des paramètres. C'est ainsi, par exemple, que dans les métaux, à des températures suffisamment élevées, les impulsions des électrons et des phonons sont du même ordre de grandeur; aussi le mouvement orienté d'un électron peut-il être entièrement anéanti par suite d'une seule collision. En même temps, l'échange d'énergie efficace entre l'électron et le phonon se produit moins vite et exige un nombre relativement grand des collisions. A des basses températures, une situation inverse peut se présenter: l'équilibre suivant les directions de l'impulsion ne commence à s'établir qu'après l'établissement de l'équilibre d'après les énergies des électrons.

Deuxièmement, la complexité d'un système macroscopique concret peut déterminer l'existence non pas de deux mais d'un plus grand nombre d'étapes de l'établissement de l'équilibre. C'est ainsi qu'après l'introduction d'un gaz électronique et d'un gaz ionique dans un récipient on observe les étapes suivantes lors de l'établissement de l'équilibre: le mélange des particules de gaz dans toute l'étendue du récipient (le temps de relaxation t_a), l'établissement de l'équilibre dans le gaz d'électrons (le temps de relaxation t_b) et séparément dans le gaz d'ions (le temps de relaxation t_c), l'établissement de l'équilibre dans tout le volume occupé par le gaz (le temps de relaxation t_d), la capture des électrons et la formation d'un gaz d'atomes neutres en équilibre (le temps de relaxation t_e); $t_a \ll t_b \ll t_c \ll t_d \ll t_e$. La différence entre t_a et t_b ainsi qu'entre t_d et t_e s'explique par les traits spécifiques des processus considérés, les autres différences sont dues à la grande différence entre les masses des ions et des électrons.

Ainsi, en considérant les processus de relaxation, il est nécessaire de tenir compte chaque fois des particularités du système macroscopique étudié. Il peut en résulter notamment l'apparition de divers temps de relaxation spécifiques.

Processus de relaxation et interactions entre particules. A l'origine des processus de relaxation se trouvent les interactions entre les particules. Aussi est-il nécessaire de rappeler ici les interactions entre les quasi-particules dans les solides qui ont été étudiées au § 3.5 et les interactions entre les électrons, atomes, ions et molécules qui ont été examinées aux § 3.6 et 3.7. En outre, dans le cas général, il faut compléter l'ensemble de particules en interaction par les photons, autrement dit prendre également en considération les processus radiatifs (les transitions optiques). En examinant tel ou tel processus de relaxation, il importe de savoir tenir compte des collisions qui provoquent les processus considérés dans l'ensemble de particules donné.

Considérons par exemple l'établissement de l'équilibre dans un plasma contenant des électrons et des atomes neutres de divers types (conventionnellement, les atomes A et les atomes B). Dans ce cas, les processus d'interaction élémentaires à envisager sont les suivants : les collisions inélastiques entre les électrons et les atomes A provoquant tant l'excitation que la désexcitation des atomes ; les collisions inélastiques entre les électrons et les atomes B ; les collisions inélastiques entre les atomes A et les atomes B ; les collisions élastiques entre les électrons ; les collisions élastiques entre les atomes de même type et de types différents ; les émissions spontanées de photons par les électrons et les atomes. En outre, dans les problèmes réels, on doit généralement tenir compte des chocs des électrons et des atomes sur les parois de l'enceinte renfermant le plasma. Enfin, la formation d'ions est aussi possible ce qui contribue naturellement à compliquer le tableau des interactions. La situation devient encore plus complexe en présence de molécules parce que l'analyse des processus de relaxation doit dans ce cas tenir compte du transfert des excitations entre les degrés de liberté de vibration et de rotation ainsi que de la dissociation possible des molécules.

La dissipation d'énergie qui se produit dans le processus de relaxation examiné plus haut provoque un échauffement du plasma et, comme conséquence, un échauffement des parois de l'enceinte et du milieu environnant ainsi qu'une émission spontanée dans un large intervalle de fréquence.

Indiquons encore un exemple : l'établissement de l'équilibre dans un système d'ions paramagnétiques se trouvant dans un réseau cristallin. L'étude du processus de relaxation doit dans ce cas tenir compte de l'interaction entre les moments magnétiques des ions (relaxation spin-spin), de l'interaction entre les ions et les électrons (relaxation spin-électron), de l'interaction entre les ions et les phonons (relaxation spin-réseau) et de l'émission spontanée de photons par les ions.

Les exemples cités plus haut montrent que lors de l'analyse des processus de relaxation il est chaque fois nécessaire d'envisager toute

une série de processus élémentaires d'interaction qui peuvent mettre en jeu aussi bien les quasi-particules que les particules réelles y compris les photons. Il est naturel qu'une telle analyse puisse s'avérer extrêmement complexe et exiger au besoin diverses simplifications.

Les interactions entre particules déterminent non seulement l'établissement de l'équilibre mais aussi le maintien de l'état d'équilibre. En outre, les interactions entre particules doivent également être prises en considération lors de l'étude des processus qui mettent le système hors d'équilibre.

Observons pour conclure qu'en électronique quantique on utilise largement les notions de relaxation longitudinale et de relaxation transversale. Ces notions seront traitées au § 5.7.

Principe de l'équilibre en détail. Dans l'étude des divers processus de collision entre particules le principe (on dit aussi la loi) de l'équilibre en détail joue un rôle important: dans un système en équilibre ou en quasi-équilibre, le nombre des transitions directes d'un état *1* à un état *2* est égal au nombre des transitions inverses correspondantes de l'état *2* à l'état *1*. Le principe de l'équilibre en détail est une conséquence de la réversibilité des lois du mouvement établies en mécanique par rapport au signe du temps; ce principe est appelé aussi principe de la réversibilité microscopique.

Soient un processus direct et un processus inverse:

$$e + A \to A^* + e, \quad A^* + e \to e + A. \tag{3.8.3}$$

Supposons que les transitions atomiques se produisent entre les niveaux discrets E_1 et E_2 alors que les transitions électroniques se font dans un spectre continu (les énergies respectives sont ε_1 et ε_2). Dans ces conditions, il est commode de mettre l'expression (3.8.3) sous la forme

$$\left.\begin{aligned} e(\varepsilon_1) + A(E_1) &\to A(E_2) + e(\varepsilon_2), \\ e(\varepsilon_2) + A(E_2) &\to A(E_1) + e(\varepsilon_1). \end{aligned}\right\} \tag{3.8.4}$$

Si σ_{12} est la section efficace de la transition directe et σ_{21} celle de la transition inverse, le principe de l'équilibre en détail permet d'écrire

$$\sigma_{12}(v_1)\, v_1 \varphi(\varepsilon_1) = \sigma_{21}(v_2)\, v_2 \varphi(\varepsilon_2), \tag{3.8.5}$$

où v_i est la vitesse de l'électron correspondant à l'énergie ε_i; $\sigma_{ik}(v_i)\, v_i$ la probabilité de processus correspondant [voir à ce propos (3.7.8)]; $\varphi(\varepsilon_i)$ la densité des états initiaux de l'électron. Compte tenu du fait que $\varphi(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$ et $v \sim \sqrt{\varepsilon}$ mettons l'expression (3.8.5) sous la forme

$$\sigma_{12}(v_1)/\sigma_{21}(v_2) = \varepsilon_2/\varepsilon_1. \tag{3.8.6}$$

Equations cinétiques. La description la plus simple des processus dans les systèmes hors d'équilibre est fondée sur les équations cinétiques.

Indiquons à titre d'exemple l'équation cinétique pour des électrons liés effectuant des transitions entre les différents états par suite de l'interaction avec un certain système macroscopique :

$$\frac{dn_i}{dt} = -n_i \sum_k w_{ik} + \sum_k n_k w_{ki}. \tag{3.8.7}$$

Dans cette équation $n_i(t)$ est le nombre des électrons par unité de volume qui se trouvent à l'instant t dans l'état d'énergie E_i. La sommation porte ici sur tous les états électroniques « participant » au problème considéré ; w_{ik} la probabilité totale des transitions optiques et non optiques provoquant le passage de l'électron de l'état i à l'état k.

Si l'on considère un état stationnaire, on a $dn_i/dt = 0$ et dès lors

$$n_i \sum_k w_{ik} = \sum_k n_k w_{ki}. \tag{3.8.8}$$

Pour obtenir un système d'équations cinétiques il faut écrire l'expression (3.8.7) [ou (3.8.8)] pour les autres valeurs de l'indice i. Ce système est généralement complété de la condition de conservation du nombre d'électrons :

$$\sum_i n_i = n_e, \tag{3.8.9}$$

où n_e est le nombre total d'électrons par unité de volume.

La simplicité des équations cinétiques (3.8.7) et (3.8.8) est apparente à plusieurs égards. Dans la réalité, on doit souvent tenir compte de la dépendance des probabilités w_{ik} et w_{ki} par rapport aux nombres d'occupation n_i et n_k.

Considérons encore un exemple : l'équation cinétique pour les électrons libres se trouvant dans un plasma qui contient aussi des ions et des atomes excités. Désignons par n_e, N^i et N_k les densités respectives des électrons, des ions et des atomes (l'indice inférieur indique le niveau énergétique de l'atome) ; w_k^{ie}, w_k^{ii}, w_k^{ia} les probabilités d'ionisation de l'atome occupant le niveau k par un électron, un ion et un autre atome respectivement ; w_k^{ce}, w_k^{ci}, w_k^{ca} les probabilités de captures collisionnelles de l'électron au niveau k de l'atome se produisant en présence d'un électron, d'un ion ou d'un autre atome respectivement ; w_k^{γ} la probabilité de capture de l'électron au niveau k de l'atome avec émission d'un photon. Avec ces notations, l'équa-

tion cinétique pour les électrons libres peut s'écrire sous la forme:

$$\frac{dn_e}{dt} = \sum_k \left[n_e N_k w_k^{ie} + N^i N_k w_k^{ii} + \sum_{k'} N_k N_{k'} w_k^{ia} \right] -$$

$$- \sum_k \left[n_e^2 N^i w_k^{ce} + n_e N^i N^i w_k^{ci} + n_e N^i w_k^{\gamma} + \sum_{k'} n_e N^i N_{k'} w_k^{ca} \right]. \quad (3.8.10)$$

La sommation se fait ici sur divers états de l'atome.

L'équation (3.8.10) est loin d'être simple ne serait-ce que par son aspect. Aussi la simplifie-t-on généralement en négligeant certaines collisions suivant les conditions concrètes. C'est ainsi par exemple que dans le cas d'un plasma à basse température on peut se contenir, en première approximation, de l'équation cinétique suivante:

$$\frac{dn_e}{dt} = \sum_k [n_e N_k w_k^{ie} - n_e^2 N^i w_k^{ce} - n_e N^i w_k^{\gamma}]. \quad (3.8.11)$$

Elle s'obtient à partir de (3.8.10), si l'on néglige les collisions atome-atome et les collisions atome-ion.

Equation cinétique de Boltzmann. Une étude plus détaillée du bilan des particules peut se faire à l'aide de l'équation cinétique de Boltzmann. Dans ce qui précède, nous avons considéré soit le nombre total des particules par unité de volume (n_e, N^i), soit le nombre total des particules par unité de volume dans un état déterminé (N_k). Introduisons maintenant la fonction de répartition des particules F ($\mathbf{v}$, $\mathbf{r}$, t) suivant leurs vitesses $\mathbf{v}$ et leurs coordonnées $\mathbf{r}$. L'équation de Boltzmann est une équation du bilan des particules dans un volume élémentaire de phase $d\mathbf{v}\, d\mathbf{r}$ et elle reflète le fait que la variation de la fonction de répartition F avec le temps est due au mouvement des particules dans un champ extérieur et aux collisions entre particules.

L'équation cinétique de Boltzmann peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\partial F}{\partial t} + (\mathbf{v}\Delta F) + \frac{1}{m}\left(\mathbf{f}\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}} F\right) = \left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{col}}. \quad (3.8.12)$$

Dans cette expression, $\mathbf{f}$ est la force agissant sur la particule dans le champ extérieur; $\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{col}}$ la variation de la fonction de répartition due aux collisions (dite intégrale de collisions).

L'intégrale de collisions tient compte de la décroissance de la fonction F par suite des collisions à la suite desquelles les particules considérées sortent du volume élémentaire de phase donné (les collisions directes) et de la croissance de la fonction F par suite des collisions inverses. Dans le cas d'un gaz formé de particules de même espèce, l'intégrale de collisions peut s'écrire sous l'une des trois

formes suivantes:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{col}} = \int [F'F'_1 - FF_1]\, u\sigma(u, \theta)\, d\Omega\, d\mathbf{v}_1, \tag{3.8.13}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{col}} = \int [F'F'_1(1-F)(1-F_1) - \\ - FF_1(1-F')(1-F'_1)]\, u\sigma(u, \theta)\, d\Omega\, d\mathbf{v}_1, \tag{3.8.14}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{col}} = \int [F'F'_1(1+F)(1+F_1) - \\ - FF_1(1+F')(1+F'_1)\, u\sigma(u, \theta)\, d\Omega\, d\mathbf{v}_1. \tag{3.8.15}$$

Dans ces expressions, $F = F(\mathbf{v}, \mathbf{r}, t)$, $F_1 = F(\mathbf{v}_1, \mathbf{r}, t)$, $F' = F(\mathbf{v}', \mathbf{r}, t)$, $F'_1 = F(\mathbf{v}'_1, \mathbf{r}, t)$; $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v}_1$ sont les vitesses des particules avant une collision directe; $\mathbf{v}'$, $\mathbf{v}'_1$ les vitesses des mêmes particules après une collision directe; $\mathbf{u} = \mathbf{v} - \mathbf{v}_1$ est la vitesse relative des particules entrant en collision; σ la section efficace de collision. L'expression (3.8.13) se rapporte au cas d'un gaz non dégénéré de particules, l'expression (3.8.14) au cas d'un gaz dégénéré de fermions et l'expression (3.8.15) au cas d'un gaz dégénéré de bosons.

A titre d'explication considérons par exemple le terme $F'F'_1(1-F)(1-F_1)$ entre crochets dans l'expression (3.8.14). Il décrit les collisions entre les particules animées des vitesses $\mathbf{v}'$ et $\mathbf{v}'_1$, dont résultent les particules ayant des vitesses $\mathbf{v}$ et $\mathbf{v}_1$; dans le cas des fermions, la probabilité de ce processus est proportionnelle à la probabilité d'occupation des états initiaux (le facteur $F'F'_1$) et à la probabilité de non-occupation des états finaux [le facteur $(1-F)(1-F_1)$]. Pour les bosons, au lieu de cette dernière probabilité il convient évidemment de considérer la probabilité d'occupation des états finaux et de remplacer la différence $(1-F)$ par la somme $(1+F)$, dans laquelle l'unité correspondra aux transitions spontanées et F aux transitions stimulées.

Si le gaz de particules est à l'équilibre, on a

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{col}} = 0. \tag{3.8.16}$$

Dans ce cas, des expressions (3.8.13) à (3.8.15) on déduit facilement les distributions d'équilibre pour un gaz non dégénéré (distribution de Boltzmann), pour un gaz dégénéré de fermions (distribution de Fermi-Dirac) et pour un gaz dégénéré de bosons (distribution de Bose-Einstein).

Approximation du temps de relaxation. Si l'écart à l'équilibre est faible, on applique une approximation dite de temps de relaxation. En cette approximation, l'intégrale de collisions s'écrit sous la forme

$$\left(\frac{\partial F}{\partial t}\right)_{\text{col}} = -\frac{F - F_0}{t_r}, \tag{3.8.17}$$

où F_0 est la fonction de répartition d'équilibre et t_r un paramètre ayant le sens du temps de relaxation.

Remarquons qu'en première approximation (en cas de faible écart à l'état d'équilibre) on peut décrire tout processus de relaxation à l'aide d'une équation du type (3.8.17). En désignant par $W(t)$ un certain paramètre macroscopique (énergie, température, concentration d'un constituant du mélange gazeux, etc.) du système relaxant, on peut écrire en première approximation

$$\frac{d}{dt} W = -\frac{W(t) - W_0}{t_r}, \tag{3.8.18}$$

où W_0 est la valeur en équilibre du paramètre macroscopique considéré.

3.9. Température négative

Température négative en tant qu'effet quantique. En mécanique quantique, il est possible de considérér aussi bien les températures positives que les températures négatives.

Soient N systèmes possédant des niveaux énergétiques E_1, E_2, . . . Si le gaz de ces systèmes est en équilibre et non dégénéré, le nombre N_i de systèmes au niveau E_i est donné par la relation suivante [voir par exemple (1.3.19)] :

$$N_i = N \frac{\exp(-E_i/kT)}{\sum_i \exp(-E_i/kT)}. \tag{3.9.1}$$

L'énergie totale de l'ensemble des systèmes considéré a pour expression

$$W = \sum_i E_i N_i = N \frac{\sum_i E_i \exp(-E_i/kT)}{\sum_i \exp(-E_i/kT)}. \tag{3.9.2}$$

Pour un système classique, le nombre d'états énergétiques possibles n'est pas limité : il correspond à un spectre continu. Dans ce cas, la relation (3.9.2) devient

$$W = N \int_0^\infty E \exp(-E/kT)\, dE \Big/ \int_0^\infty \exp(-E/kT)\, dE. \tag{3.9.3}$$

Considérons

$$W_A \equiv N \int_0^A E \exp(-E/kT)\, dE \Big/ \int_0^A \exp(-E/kT)\, dE =$$
$$= kT + A \exp(-A/kT)/[\exp(-A/kT) + 1]. \tag{3.9.4}$$

Si $T > 0$, on a $W = \lim_{A\to\infty} W_A = kT$. Si $T < 0$, on a $W = \lim_{A\to\infty} W_A \to \infty$. Ainsi, dans le cas où $T < 0$, on a une énergie

infinie ce qui physiquement n'a pas de sens. Cela signifie que la température d'un système classique ne peut pas être négative.

Toutefois, une température négative peut être réalisée dans un système quantique à nombre fini de niveaux. Pour simplifier considérons un système à deux niveaux. De (3.9.1) il découle que $N_2/N_1 = \exp[-(E_2 - E_1)/kT]$. On a donc

$$T = -(E_2 - E_1)/k \ln (N_2/N_1). \tag{3.9.5}$$

Si $N_2 < N_1$, de (3.9.5) il résulte que $T > 0$. Pourtant si $N_2 > N_1$ (ce qui correspond à une inversion de populations des niveaux; voir § 2.1), on a $T < 0$. Le cas de $N_1 = N_2$ correspond à une température infinie ($T = \pm\infty$).

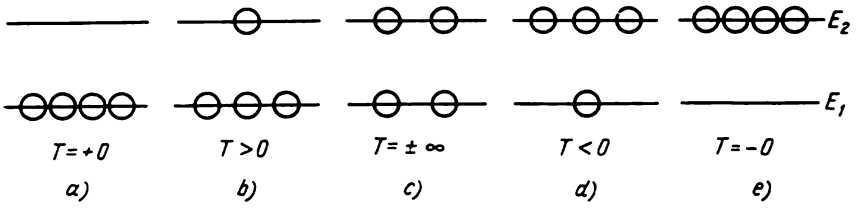


Fig. 3.38

La figure 3.38 montre, à titre de simple illustration, les populations des niveaux E_1 et E_2 aux différentes températures pour le cas de $N = 4$. Remarquons que les cas de $T = +\infty$ et de $T = -\infty$ sont physiquement équivalents alors que les cas de $T = +0$ et $T = -0$ sont du point de vue physique diamétralement opposés.

Ainsi, la température négative doit être considérée comme un effet quantique: elle se réalise dans le cas des systèmes comportant un nombre fini de niveaux à condition que soit assurée une inversion de leurs populations.

Les états à température négative jouent un rôle important en électronique quantique parce qu'à la réalisation de ces états est liée la possibilité d'amplifier le rayonnement optique au cours de son passage à travers un milieu (voir § 2.1).

Passage du domaine des températures positives au domaine des températures négatives. L'examen de la figure 3.38 montre qu'avec l'augmentation de la population du niveau supérieur, la température de l'ensemble considéré de systèmes à deux niveaux varie d'abord de $+0$ à $+\infty$, passe ensuite instantanément à $-\infty$ et varie après cela de $-\infty$ à -0. L'augmentation de la population du niveau supérieur résulte du « pompage », c'est-à-dire d'une injection, dans les systèmes de l'énergie provenant de l'extérieur. Vu cette circons-

tance on peut estimer que l'ensemble de systèmes quantiques est d'autant plus « chauffé » et plus excité que le niveau supérieur est plus peuplé.

La figure 3.39 montre la variation qualitative de la température avec l'augmentation de l'énergie d'excitation U injectée dans l'ensemble des systèmes quantiques. Pour $U = U_1$, tous les systèmes sont au niveau énergétique inférieur ($T = +0$); pour $U = U_2$ tous

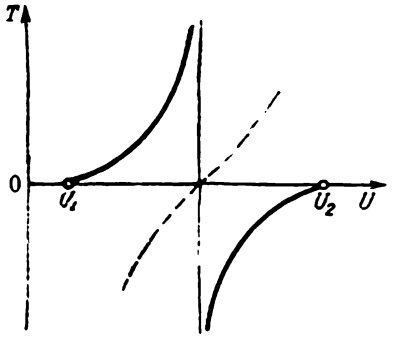


Fig. 3.39

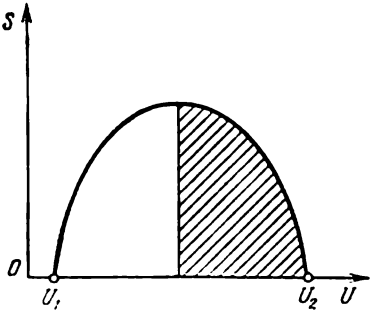


Fig. 3.40

les systèmes sont au niveau supérieur ($T = -0$). Comme on le voit sur la figure, le paramètre T n'est pas assez commode; il serait plus commode d'utiliser le paramètre $\beta = -1/T$ (la courbe en traits interrompus sur la même figure), car dans ce cas la fonction $\beta(U)$ ne présenterait aucun saut infini: sa variation serait continue et monotone.

Ainsi, le passage du domaine des températures positives au domaine des températures négatives s'effectue non par 0 mais par ∞ et les systèmes à température négative sont plus « chauds » que ceux à température positive.

Entropie et températures négatives. La figure 3.40 montre la variation de l'entropie S de l'ensemble des systèmes quantiques en fonction de l'énergie d'excitation U; le domaine se trouvant au-dessous de la courbe $S(U)$ et correspondant aux températures négatives est hachuré. L'allure de la courbe $S(U)$ se manifeste clairement même dans l'exemple simple où $N = 4$. En effet, $S_i = k \ln n_i$, où k est la constante de Boltzmann, i le numéro d'un certain état macroscopique de l'ensemble de systèmes et n_i le nombre d'états microscopiques à l'aide desquels peut être réalisé l'état macroscopique donné. Pour les états macroscopiques a) et e) de la figure 3.38, on a $n = 1$ et par conséquent $S/k = 0$; pour les états macroscopiques

b) et d) $n = 4$ et donc $S/k = 1{,}3$; pour l'état macroscopique c) $n = 6$ et par conséquent $S/k = 1{,}8$.

L'examen de la courbe $S(U)$ nous permet de tirer la conclusion suivante : l'excitation des systèmes dans le domaine de $T > 0$ entraîne une augmentation de l'entropie de sorte que la capacité des systèmes de produire un certain « travail » utile se trouve réduite alors que l'excitation des systèmes dans le domaine de $T < 0$ conduit au contraire à une diminution de l'entropie si bien que la capacité qu'ont les systèmes d'effectuer un travail utile se trouve accrue. Cette dernière circonstance est liée à la propriété de ces systèmes d'amplifier le rayonnement qui les traverse.

Illustrons, sur un exemple simple, le fait que le second principe de la thermodynamique reste valable lorsqu'on emploie des températures négatives. Considérons un ensemble de quatre systèmes à $T < 0$: il se trouve dans l'état macroscopique d) de la figure 3.38. Mettons-le en contact avec un deuxième ensemble ayant une température $T > 0$ (l'état macroscopique b) de la figure 3.38). L'entropie totale des ensembles en contact, divisée par la constante de Boltzmann k, est au début égale à $1{,}3 + 1{,}3 = 2{,}6$. L'interaction entre ces ensembles a pour effet de provoquer le passage au niveau inférieur d'un système dans le premier ensemble et le passage au niveau supérieur d'un système dans le deuxième ensemble ; l'énergie correspondante sera dans ces conditions transférée du premier ensemble au deuxième. Il en résultera l'établissement d'un equilibre général entre les ensembles considérés avec une entropie égale à $1{,}8 + 1{,}8 = 3{,}6$ (en unités k). Ainsi, quel que soit le signe de la température, le processus d'établissement de l'équilibre (le processus de relaxation) s'accompagne de transferts d'énergie tels que l'entropie totale ne peut évoluer qu'en croissant.

Le contenu du présent point et du point précédent permet de conclure : l'emploi de températures négatives à côté des températures positives n'est pas en contradiction avec le principe général de la thermodynamique. Au point de vue de la thermodynamique, la notion de température négative n'a pas moins de sens physique que la notion de température positive.

Systèmes quantiques à température négative et thermostat classique. Soit un ensemble de systèmes quantiques (d'atomes, d'ions, de molécules) caractérisé par une température négative ; appelons-le pour abréger ensemble quantique. Dans une situation réelle, un tel ensemble n'existe pas isolément, il entre en contact avec un certain « environnement ». Dans le cas général, nous entendrons par cet « environnement » un système macroscopique classique (un thermostat) dont la température est évidemment positive. Si l'interaction entre l'ensemble quantique et le thermostat est suffisamment faible, on peut parler d'un état de quasi-équilibre du système tout entier ; dans ce cas on est en présence de deux sous-systèmes : de l'ensemble quantique et du thermostat, dont chacun est à l'équilibre à sa propre température.

Rappelons qu'une telle situation peut se créer dans le cas où le temps de relaxation pour les processus de relaxation rapides est très bref par rapport au temps de relaxation pour les processus lents ($t_1 \ll t_2$) ; les processus rapides correspondent ici à l'interaction entre les systèmes dans l'ensemble quantique et les processus lents, à l'interaction entre les systèmes quantiques et le thermostat. Lorsque $t_1 \ll t_2$, on peut, grâce à l'énergie d'excitation provenant de l'extérieur, « accumuler » un grand nombre de systèmes quantiques dans l'état à température négative.

Après le débranchement de la source d'excitation, les processus de relaxation lents conduiront finalement à l'établissement de l'équilibre entre les systèmes quantiques et le thermostat, la température d'équilibre étant celle du thermostat.

Le milieu actif des lasers représente, au point de vue thermodynamique, un thermostat réalisé sous forme de cristal, de liquide ou de milieu gazeux, qui comporte un nombre relativement petit de systèmes quantiques capables de passer à l'état à température négative. C'est à ces systèmes quantiques (atomes, ions, molécules) qu'on donne généralement le nom de centres actifs. Les problèmes relatifs à l'interaction entre les centres actifs et le thermostat ont une grande importance pour la pratique. C'est seulement la solution optimale de ces problèmes qui permet d'accumuler un grand nombre de centres actifs dans l'état à température négative et d'assurer par là même les conditions rendant possibles l'amplification et ensuite la génération du rayonnement.

Généralisation de la notion de température négative au cas des systèmes quantiques hors d'équilibre. Considérons le cas où l'interaction entre les systèmes quantiques (les centres actifs) et le thermostat est assez forte de sorte que $t_1 \approx t_2$. Dans un tel cas il est impossible de parler d'un état de quasi-équilibre, c'est-à-dire il est impossible de considérer l'ensemble de systèmes quantiques comme un ensemble à l'équilibre. Pourtant, même dans ce cas, on peut obtenir, en utilisant une excitation sélective intense, une inversion de populations pour une paire quelconque (ou même pour plusieurs paires) de niveaux du système quantique. Dans de tels cas on dit qu'il y a une « température négative par rapport à cette paire de niveaux » en définissant la température conformément à la relation (3.9.5).

C'est ainsi qu'il peut arriver, par exemple, que la population du niveau E_3 soit plus forte que celle des niveaux E_2 et E_1 bien que le niveau E_2 soit moins peuplé que le niveau E_1 ($N_3 > N_2$; $N_3 > N_1$; $N_2 < N_1$). Dans ce cas on dit que les températures T_{32} et T_{31} sont négatives :

$$T_{32} = -\frac{E_3 - E_2}{k \ln (N_3/N_2)}; \quad T_{31} = -\frac{E_3 - E_1}{k \ln (N_3/N_1)}. \qquad (3.9.6)$$

Il va sans dire que les températures T_{32} et T_{31} peuvent différer l'une de l'autre.

Cette introduction de la notion de température négative est un peu arbitraire mais elle n'est pas si formelle qu'il peut sembler au premier abord. Cette introduction de la température suivant (3.9.6) permet en particulier de décrire par les mêmes formules les processus de fluctuation dans les systèmes hors d'équilibre de type semblable.

Ainsi, il convient de distinguer les deux cas où l'on doit utiliser la notion de température négative. Le premier cas est celui d'un système macroscopique à l'état de quasi-équilibre, constitué par un ensemble de systèmes quantiques à température négative et un thermostat à température positive. Le deuxième cas correspond à un système macroscopique hors d'équilibre dans lequel l'inversion de populations stationnaire est assurée au moins pour une paire de niveaux dans un certain groupe d'atomes (d'ions, de molécules). Au point de vue thermodynamique, la notion de température négative a un sens physique dans le premier cas et devient arbitraire dans le deuxième cas.

QUATRIÈME CHAPITRE

INTERACTION ENTRE LA MATIÈRE ET LE RAYONNEMENT OPTIQUE

4.1. Modes de description de l'interaction entre la matière et le rayonnement

Des processus élémentaires au tableau macroscopique de l'interaction entre la matière et le rayonnement. Dans le deuxième chapitre nous avons examiné les divers processus élémentaires d'interaction qui comportent l'émission et l'absorption des photons dans des états déterminés, qui s'accompagnent de transitions quantiques réelles ou virtuelles d'un électron lié. Nous avons distingué les processus d'après le nombre de photons mis en jeu. Chaque photon intervenait dans l'un des trois événements élémentaires : l'absorption, l'émission spontanée, l'émission stimulée.

Les processus élémentaires constituent un tableau macroscopique complexe de l'interaction entre le rayonnement optique qui se propage sous forme d'un certain faisceau de lumière et la matière : cristal, liquide, gaz atomique ou gaz moléculaire. Au § 2.2, nous avons déjà mentionné les processus macroscopiques : l'absorption de la lumière par la matière (réduite au premier ordre aux processus élémentaires à un seul photon), la diffusion de la lumière par la matière (réduite au premier ordre aux processus élémentaires à deux photons), la génération des harmoniques et la génération paramétrique de la lumière (réduites au premier ordre aux processus à trois photons), etc.

En analysant, à l'échelle macroscopique, l'interaction entre la matière et le rayonnement, on convient de distinguer et d'étudier séparément la propagation du rayonnement dans la matière, l'action du rayonnement sur la matière, la génération du rayonnement par la matière. Dans le cadre de l'optique incohérente (optique prélaser) une telle division du tableau général de l'interaction entre la matière et le rayonnement était naturelle. Or, dans l'optique cohérente elle devient, en un certain sens, conventionnelle. En effet, l'action d'un rayonnement laser sur la matière peut avoir pour effet de modifier le mode de propagation du rayonnement dans le milieu considéré, ce qui constitue l'essence des phénomènes optiques non linéaires. Bien plus,

c'est justement dans le cadre de ces phénomènes optiques non linéaires qu'on doit considérer la production de rayonnement dans les lasers. Tout cela veut dire que les processus de propagation, les processus d'action sur la matière et les processus de génération du rayonnement sont liés entre eux.

Toutefois, eu égard aux particularités de l'action sur la matière et à celles des processus qui se produisent dans les générateurs optiques, il est utile de conserver le classement indiqué plus haut, consacré par l'usage, apportant seulement les corrections nécessaires liées à l'examen des phénomènes optiques non linéaires. Pour cette raison, nous mettons l'accent dans ce qui suit sur l'étude de la propagation du rayonnement dans la matière sans intervention des phénomènes optiques non linéaires aussi bien qu'avec leur intervention. Dans le cadre de l'optique non linéaire nous étudierons l'action du rayonnement sur la matière ainsi que les questions relatives à la génération du rayonnement.

Lors de la propagation d'un rayonnement dans la matière on observe divers phénomènes : la réflexion à la surface de séparation des deux milieux optiquement différents, la réfraction à la surface de séparation des deux milieux optiquement différents, l'absorption du rayonnement, l'amplification du rayonnement qu'on appelle aussi absorption négative, la diffusion du rayonnement, la modification de la polarisation du rayonnement, les phénomènes optiques non linéaires.

Il existe divers modes de description des phénomènes liés à la propagation du rayonnement optique dans la matière. Les descriptions les plus largement employées sont les descriptions classique, quantique et semi-classique.

Description classique. Dans la description classique, le rayonnement optique est représenté soit sous la forme de rayons lumineux (optique géométrique), soit sous la forme d'ondes lumineuses (optique ondulatoire ou physique) et la matière l'est sous la forme d'un milieu continu (isotrope ou anisotrope) caractérisé par des paramètres macroscopiques déterminés. On utilise dans ce cas les équations de Maxwell complétées d'équations de la mécanique.

Pour des milieux diélectriques isotropes on a [voir (1.1.14) à (1.1.16)]

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot}\mathbf{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{B}, \quad \operatorname{div}\mathbf{D}=0,\\ \operatorname{rot}\mathbf{H} &= \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{D}, \quad \operatorname{div}\mathbf{B}=0,\\ \mathbf{D} &= \varepsilon\mathbf{E}, \quad \mathbf{B}=\mu\mathbf{H}. \end{aligned}\right\} \tag{4.1.1}$$

Les principaux paramètres du milieu sont la constante diélectrique ou la permittivité ε et la perméabilité magnétique μ. Ils déterminent

la vitesse de propagation du rayonnement dans le milieu ($v = c/\sqrt{\varepsilon\mu}$) et par conséquent l'indice de réfraction

$$n = c/v = \sqrt{\varepsilon\mu}. \tag{4.1.2}$$

Dans un cas plus général (cas des milieux conducteurs) on introduit un autre paramètre qui est la conductibilité spécifique du milieu σ. Au lieu de (4.1.1), on considère maintenant le système d'équations

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot}\mathbf{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{B}, \qquad \operatorname{div}\mathbf{D} = 0, \\ \operatorname{rot}\mathbf{H} &= \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{D} + \frac{4\pi}{c}\mathbf{j}, \quad \operatorname{div}\mathbf{B} = 0, \\ \mathbf{D} &= \varepsilon\mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu\mathbf{H}, \\ \mathbf{j} &= \sigma\mathbf{E}. \end{aligned}\right\} \tag{4.1.3}$$

Dans ce système, $\mathbf{j}$ est le vecteur densité de courant ; l'équation de mécanique complémentaire ($\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$) est la loi d'Ohm sous forme différentielle.

Puisque la description classique ne tient pas compte de la structure atomique du milieu, les paramètres macroscopiques du milieu ne sont pas calculés, ils sont supposés donnés. En procédant de cette façon, on envisage évidemment toutes les liaisons entre les paramètres qui découlent des équations de Maxwell et des équations de la mécanique. En théorie classique, les paramètres du milieu sont introduits empiriquement (comme quantités déterminées expérimentalement). Le nombre de paramètres à considérer dépend des particularités du problème donné ; dans des cas concrets, on peut introduire des paramètres complémentaires, par exemple le coefficient d'amplification de l'onde dans le milieu.

Remarquons que les paramètres macroscopiques scalaires indiqués plus haut correspondent aux milieux isotropes et aux cristaux cubiques. Dans le cas des cristaux présentant une symétrie d'ordre inférieur, les paramètres optiques sont décrits par des tenseurs de rang 2.

C'est dans le cadre de la description classique de l'interaction entre le milieu et le rayonnement que nous avons étudié les questions faisant l'objet des §§ 4.2 à 4.4.

Description quantique. En théorie quantique, le rayonnement est interprété comme un ensemble de photons et la matière comme un ensemble de particules et de quasi-particules déterminées. Dans ce cas, le rayonnement et la matière sont considérés comme faisant partie d'un système quantique unique décrit par l'hamiltonien :

$$H = H_\gamma + H_0 + H'_\gamma. \tag{4.1.4}$$

Ici, H_γ est l'hamiltonien du rayonnement dans le vide, H_0 l'hamiltonien de la matière en l'absence de rayonnement, H'_γ l'hamiltonien d'interaction entre la matière et le rayonnement. Suivant (1.3.35), écrivons

$$H_\gamma = \sum_s \hbar\omega_s \left(c_s^+ c_s + \frac{1}{2}\right), \tag{4.1.5}$$

où c_s et c_s^+ sont respectivement l'opérateur d'annihilation et l'opérateur de création du photon dans l'état s.

Pour un cristal, l'hamiltonien H_0 est décrit par l'expression (3.3.1). Il est plus commode de le mettre sous la forme

$$H_0 = H_L + H_e + H_{eL}, \tag{4.1.6}$$

où H_L est l'hamiltonien du réseau cristallin (hamiltonien de « phonons »), H_e l'hamiltonien d'« électrons », H_{eL} l'hamiltonien de l'interaction entre les électrons et les phonons, qui est omis lorsqu'on utilise l'approximation adiabatique. D'après (3.5.12), l'hamiltonien de phonons H_L est décrit par une expression analogue à l'expression (4.1.5).

Quant à l'hamiltonien H'_γ, il est commode de le représenter sous la forme

$$H'_\gamma = H_{\gamma e} + H_{\gamma L}, \tag{4.1.7}$$

où $H_{\gamma e}$ décrit l'interaction entre les photons et les électrons du cristal et $H_{\gamma L}$ exprime l'interaction entre les photons et les phonons.

Au § 2.4 nous avons considéré l'hamiltonien d'interaction photon-électron. En utilisant (2.4.6) à (2.4.8), écrivons (i est l'indice de l'électron)

$$H_{\gamma e} = \sum_i \left[-\frac{e}{mc} (\mathbf{p}_i \mathbf{A}_i) + \frac{e^2}{2mc^2} A_i^2 \right], \tag{4.1.8}$$

où

$$\mathbf{A}_i = \sum_s (c_s \mathbf{A}_{si} + c_s^+ \mathbf{A}_{si}^*), \tag{4.1.9}$$

$$\mathbf{A}_{si} = \mathbf{e}_s \sqrt{2\pi c^2 \hbar / V\omega_s} \exp(i\mathbf{k}_s \mathbf{r}_i). \tag{4.1.10}$$

L'interaction photon-électron dans les cristaux sera étudiée au § 4.8 et l'interaction photon-phonon au § 5.4.

Description semi-classique. Cette description envisage le rayonnement optique comme des ondes lumineuses classiques et la matière comme un ensemble atomique décrit par les fonctions d'ondes correspondantes. En d'autres termes, le rayonnement est considéré à l'échelle macroscopique et la matière à l'échelle microscopique. Au lieu de l'hamiltonien (4.1.4), on utilise l'hamiltonien

$$H = H_0 + H'_\gamma. \tag{4.1.11}$$

Cela signifie que maintenant le rayonnement n'est envisagé que comme une « perturbation » qui détermine l'hamiltonien d'interaction H'_γ. Dans ces conditions, au lieu de (4.1.8) on utilise généralement l'expression

$$H_{\gamma c} = -\frac{e}{mc} \sum_i (\mathbf{p}_i \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)), \tag{4.1.12}$$

où $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)$ est un vecteur classique qui est lié à l'intensité électrique de l'onde lumineuse par la relation (1.1.12).

Dans l'étude semi-classique, les paramètres optiques ne sont pas postulés, ils sont calculés sur la base des données concernant la structure atomique et la dynamique du milieu, compte tenu des probabilités de transitions quantiques correspondantes dans le milieu. On établit des relations entre les paramètres optiques du milieu qui sont ses caractéristiques classiques et les probabilités de transitions quantiques dans le milieu qui peuvent être considérées comme des caractéristiques quantiques ou microscopiques du milieu.

En rapport avec cette dernière observation, indiquons qu'il existe deux manières possibles de considérer l'interaction entre la matière et le rayonnement : à l'échelle microscopique (par l'intermédiaire des probabilités de transitions) et à l'échelle macroscopique (par l'intermédiaire des paramètres optiques du milieu).

Comparaison des divers modes de description. La description la plus complète et la plus conséquente est évidemment la description quantique. Il est naturel que nous l'ayons utilisée dans le deuxième chapitre pour l'étude des processus élémentaires d'interaction entre la matière et le rayonnement. La description quantique permet de tenir compte, de la façon la plus complète, de tous les aspects de l'interaction liés aussi bien au changement des états de la substance qu'au changement des états du champ de rayonnement.

La description classique est un cas limite qui simplifie notablement l'étude des processus d'interaction entre le rayonnement et la matière. Les principales restrictions d'emploi de la description classique sont dues à deux faits. Premièrement, la représentation classique du rayonnement sous forme d'ondes lumineuses doit être justifiée. Deuxièmement, la structure atomique et la dynamique du milieu doivent être sans importance dans le problème considéré.

Pour les cas où le rayonnement peut être décrit à l'aide des ondes classiques mais où il est nécessaire de tenir compte de la structure atomique et de la dynamique du milieu, on a élaboré des méthodes fondées sur la théorie semi-classique. Une telle manière de procéder doit être considérée comme une variante de compromis qui n'est pas rigoureusement justifiée. Son défaut essentiel réside en ce que le champ de rayonnement y est considéré comme une « perturbation extérieure » donnée *a priori* ; cela permet de calculer les changements

d'états de la substance mais ne donne pas la possibilité d'évaluer les changements d'états du champ de rayonnement. Dans ce cas, la description semi-classique « le cède » tant à la description quantique qu'à la description classique puisque ces dernières donnent un tableau conséquent de l'interaction entre le rayonnement et la matière bien qu'à des niveaux d'étude différents (l'examen ne se fait pas avec la même profondeur).

Méthodes classique et semi-classique sur l'exemple du problème de l'absorption du rayonnement par les centres actifs. Considérons à titre d'exemple le problème suivant : un rayonnement monochromatique de pulsation ω se propage dans une tige homogène, le long de son axe (l'axe des z). Désignons par $S(z)$ la densité du flux lumineux au point z. Distinguons dans la tige les centres actifs et les centres non actifs capables d'absorber le rayonnement de pulsation ω. Pour les centres actifs, l'absorption s'accompagne d'un processus opposé d'émission stimulée, de sorte que l'absorption résultante se trouve déterminée par la compétition entre les processus indiqués. Pour les centres inactifs, l'absorption sur la pulsation ω ne s'accompagne pas de processus inverse ; formellement à cette absorption on peut rattacher en particulier la diffusion du rayonnement dans la tige conduisant à une fuite d'énergie à travers la surface latérale.

Tenant compte des deux types de centres d'absorption, écrivons la loi différentielle de Bouguer pour la variation de la densité de flux sur le parcours de z à $z + dz$ sous la forme

$$dS = -(\varkappa_1 + \varkappa_2)\, S(z)\, dz, \tag{4.1.13}$$

où $\varkappa_1$ est le coefficient linéaire d'absorption sur les centres actifs et $\varkappa_2$ le même coefficient pour les centres inactifs. Dans le problème considéré, les coefficients $\varkappa_1$ et $\varkappa_2$ sont des paramètres optiques du milieu. La compétition entre les processus (l'absorption et l'émission stimulée) peut conduire à un $\varkappa_1$ négatif ; dans ce cas $\varkappa_1$ décrira une absorption négative (une amplification).

A la loi différentielle (4.1.13) correspond la loi intégrale de Bouguer

$$S(z) = S(0) \exp[-(\varkappa_1 + \varkappa_2)\, z]. \tag{4.1.14}$$

Pourtant, il ne faut pas se hâter de passer à l'intégration parce qu'en vertu de l'effet optique non linéaire, dont on ne tient pas compte pour l'instant, le coefficient $\varkappa_1$ se trouve dépendant de la densité de flux $S(z)$ et, par conséquent, de la coordonnée z :

$$\varkappa_1 = f(S(z)). \tag{4.1.15}$$

Cette circonstance très importante sera traitée au § 5.6.

Soit $W(z)$ la puissance lumineuse à la pulsation ω, par unité de volume, absorbée par les centres actifs au point z. Il est facile

d'établir que

$$W(z)\,dz = |\,dS(z)\,|. \tag{4.1.16}$$

En utilisant (4.1.13) et (1.2.8), on en déduit

$$W(z) = \varkappa_1 S(z) = v\varkappa_1 \rho(z), \tag{4.1.17}$$

où $\rho(z)$ est la densité de rayonnement, v la vitesse de propagation du rayonnement dans la tige. Ce résultat correspond à la méthode classique.

La puissance absorbée peut être également exprimée par les probabilités de transitions qui ont lieu entre les niveaux de travail E_1 et E_2 du centre actif ($E_2 - E_1 = \hbar\omega$). En tenant compte de (2.1.15), écrivons

$$W(z) = n_1 B_{12} \rho(z) \hbar\omega\,(1 - g_1 n_2 / g_2 n_1). \tag{4.1.18}$$

Ce dernier résultat correspond à la méthode semi-classique.

Si l'expression (4.1.17) reflète une description macroscopique du processus d'absorption, qui fait appel au paramètre optique $\varkappa_1$ du milieu, l'expression (4.1.18) reflète une description microscopique du même processus, fondée sur les probabilités de transitions. En égalant (4.1.17) et (4.1.18), on obtient l'expression du paramètre $\varkappa_1$ en fonction des caractéristiques microscopiques du milieu:

$$\varkappa_1 = \frac{1}{v} B_{12} \hbar\omega \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2\right). \tag{4.1.19}$$

Ce résultat sera discuté de plus près au § 5.6.

4.2. Description macroscopique des caractéristiques optiques de la matière

Caractéristiques optiques de la matière. Considérons un cas général, celui d'un milieu conducteur défini par trois paramètres: ε, σ, μ. En partant de (4.1.3), on peut obtenir pour le vecteur $\mathbf{E}$ de l'onde lumineuse se propageant dans le milieu l'équation suivante:

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{\varepsilon\mu}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} - \frac{4\pi\mu\sigma}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E} = 0. \tag{4.2.1}$$

A la différence de (1.1.7), cette équation comporte un terme complémentaire $-\left(\frac{4\pi\mu\sigma}{c^2}\right) \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}$ dont la présence est liée à l'atténuation de l'onde dans le milieu.

Dans le cas d'une onde monochromatique de pulsation ω [$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_\omega \exp(-i\omega t)$], l'équation (4.2.1) devient

$$\Delta \mathbf{E}_\omega + \frac{\mu\omega^2}{c^2} \left(\varepsilon + i\frac{4\pi\sigma}{\omega}\right) \mathbf{E}_\omega = 0. \tag{4.2.2}$$

Désignons

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon + i\varepsilon_1 = \varepsilon + i\frac{4\pi\sigma}{\omega}. \tag{4.2.3}$$

L'introduction de la permittivité complexe $\tilde{\varepsilon}$ permet de mettre l'équation (4.2.2) sous la forme

$$\Delta \mathbf{E}_\omega + (\omega^2\mu\tilde{\varepsilon}/c^2)\,\mathbf{E}_\omega = 0 \tag{4.2.4}$$

qui est analogue à celle de l'équation correspondante pour un milieu isolant : $\Delta \mathbf{E}_\omega + (\omega^2\mu\varepsilon/c^2)\,\mathbf{E}_\omega = 0$. Autrement dit, l'introduction de la permittivité complexe permet de considérer les milieux conducteurs à l'aide d'une analogie avec les milieux isolants.

Introduisons pour le milieu conducteur l'indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n + in_1$. Par analogie avec l'expression (4.1.2) obtenue pour un milieu isolant, écrivons

$$\tilde{n}^2 = \mu\tilde{\varepsilon}. \tag{4.2.5}$$

En utilisant (4.2.3), on trouve

$$\begin{aligned} n^2 &= (\mu/2)\,[\sqrt{\varepsilon^2 + (4\pi\sigma/\omega)^2} + \varepsilon], \\ n_1^2 &= (\mu/2)\,[\sqrt{\varepsilon^2 + (4\pi\sigma/\omega)^2} - \varepsilon] \end{aligned} \tag{4.2.6}$$

Le paramètre n_1 (la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe) est appelé coefficient d'extinction : il décrit l'atténuation de l'onde dans un milieu conducteur. Pour $\sigma = 0$, les expressions (4.2.6) donnent $n^2 = \mu\varepsilon$, $n_1 = 0$; c'est un cas particulier correspondant à un milieu isolant.

Vérifions que le paramètre n_1 caractérise réellement l'atténuation de l'onde. Introduisons pour une onde monochromatique plane se propageant dans un milieu conducteur le vecteur d'onde complexe $\tilde{k}$ (nous ne considérons ici qu'une seule composante du vecteur d'onde). Utilisons la relation (1.2.14) qui compte tenu de (4.1.2) peut s'écrire sous la forme : $k = n\omega/c$. Par analogie avec ce résultat, mettons le vecteur d'onde complexe sous la forme $\tilde{k} = \tilde{n}\omega/c$, ou encore

$$\tilde{k} = k + i\varkappa = \frac{n\omega}{c} + i\,\frac{n_1\omega}{c}. \tag{4.2.7}$$

En tenant compte de (4.2.7) on obtient pour l'onde se propageant le long de l'axe des z

$$\exp(i\tilde{k}z) = \exp(ikz)\exp(-\varkappa z). \tag{4.2.8}$$

L'apparition du facteur $\exp(-\varkappa z)$ témoigne justement de l'atténuation de l'onde en fonction de la distance z que l'onde parcourt dans le milieu. La grandeur $\varkappa$ a le sens du coefficient linéaire d'absorption. Il est facile de voir que

$$\varkappa = n_1\omega/c \tag{4.2.9}$$

Soulignons que la complexité de l'indice de réfraction et du vecteur d'onde est une caractéristique de tous les cas où le rayonnement se propage dans un milieu absorbeur.

L'indice de réfraction complexe détermine notamment une caractéristique optique du milieu qui est le coefficient de réflexion. Pour une onde venant du vide et tombant suivant la normale à la surface de séparation d'un milieu à indice de réfraction $\tilde{n} = n + in_1$, le coefficient de réflexion a pour expression

$$R = \frac{(n-1)^2 + n_1^2}{(n+1)^2 + n_1^2}. \tag{4.2.10}$$

Dans le cas général, le coefficient de réflexion dépend aussi de l'angle d'incidence et de la polarisation du rayonnement.

Remarquons, avant de clore ce point, que dans ce qui suit nous ne considérons que des milieux non magnétiques, si bien qu'on peut poser $\mu = 1$

Propriétés optiques des diélectriques et des métaux. Les propriétés optiques d'un milieu sont étroitement liées à ses propriétés conductrices. Introduisons la notation

$$\gamma = 4\pi\sigma/\omega\varepsilon. \tag{4.2.11}$$

Si $\gamma \ll 1$, le milieu est, au point de vue optique, un diélectrique (pour un diélectrique parfait $\gamma = 0$) ; si $\gamma \gg 1$, le milieu est un métal.

En utilisant la désignation (4.2.11), représentons les expressions donnant les diverses caractéristiques optiques du milieu sous la forme

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon(1 + i\gamma), \tag{4.2.12}$$

$$n^2 = (\varepsilon/2)\left(\sqrt{1+\gamma^2} + 1\right), \tag{4.2.13}$$

$$n_1^2 = (\varepsilon/2)\left(\sqrt{1+\gamma^2} - 1\right), \tag{4.2.14}$$

$$R = 1 - \frac{2\left[2\varepsilon\left(\sqrt{1+\gamma^2}+1\right)\right]^{1/2}}{\varepsilon\sqrt{1+\gamma^2}+1+\sqrt{2\varepsilon\left(\sqrt{1+\gamma^2}+1\right)}}, \tag{4.2.15}$$

$$d = \frac{1}{\varkappa} = \frac{c}{\omega}\left[\frac{\varepsilon}{2}\left(\sqrt{1+\gamma^2} - 1\right)\right]^{-1/2}. \tag{2.4.16}$$

La quantité d caractérise la profondeur de pénétration du rayonnement dans le milieu, c'est-à-dire sert de mesure de la transparence du milieu par rapport au rayonnement de pulsation ω

Dans le cas d'un diélectrique ($\gamma \ll 1$) les expressions (4.2.12) à (4.2.16) deviennent

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon, \tag{4.2.17}$$

$$n^2 = \varepsilon, \tag{4.2.18}$$

$$n_1^2 = \varepsilon\gamma^2/4 \ll 1, \tag{4.2.19}$$

$$R = 1 - \frac{4\sqrt{\varepsilon}}{(\sqrt{\varepsilon}+1)^2} = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon}-1}{\sqrt{\varepsilon}+1}\right)^2, \tag{4.2.20}$$

$$d = \frac{2c}{\omega\gamma\sqrt{\varepsilon}} = \frac{c\sqrt{\varepsilon}}{2\pi\sigma}. \tag{4.2.21}$$

Pour un diélectrique, le coefficient d'extinction est très petit par rapport à l'unité. Par voie de conséquence, la profondeur de pénétration du rayonnement dans le milieu est grande, et elle ne dépend pas de la fréquence. Le pouvoir réflecteur d'un diélectrique est déterminé par sa permittivité et peut varier dans de larges limites; il est indépendant de la fréquence du rayonnement.

Dans le cas d'un métal ($\gamma \gg 1$), les expressions (4.2.12) à (4.2.16) prennent la forme

$$\tilde{\varepsilon} = i\varepsilon\gamma = i4\pi\sigma/\omega. \tag{4.2.22}$$

$$n^2 = n_1^2 = \varepsilon\gamma/2 \gg 1, \tag{4.2.23}$$

$$R = 1 - 2\sqrt{2\varepsilon\gamma}\,[\varepsilon\gamma + 1 + \sqrt{2\varepsilon\gamma}]^{-1} = \\ = 1 - 2\sqrt{2}/\sqrt{\varepsilon\gamma} = 1 - \sqrt{2\omega/\pi\sigma} \approx 1, \tag{4.2.24}$$

$$d = \frac{\sqrt{2}c}{\omega\sqrt{\varepsilon\gamma}} = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}}. \tag{4.2.25}$$

Le coefficient d'extinction pour un métal est égal à la partie réelle de l'indice de réfraction; les deux sont très grands par rapport à l'unité. La profondeur de pénétration du rayonnement dans le milieu est faible, elle varie en fonction de la fréquence suivant la loi $1/\sqrt{\omega}$. Le pouvoir réflecteur du métal est grand et ne diminue que lentement lorsque la fréquence augmente (fig. 4.1).

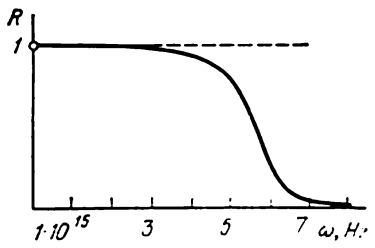


Fig. 4.1

Reprenons la relation (4.2.11). Elle indique que les propriétés optiques du milieu dépendent non seulement des paramètres σ et ε mais aussi de la fréquence du rayonnement ω. Lorsque la fréquence augmente, le milieu se rapproche de plus en plus d'un diélectrique.

Rappelons à ce propos l'observation faite au § 3.2 selon laquelle les cristaux métalliques deviennent transparents au fur et à mesure que la fréquence augmente (à partir du domaine ultraviolet environ). La figure 4.1 montre l'allure de la fonction $R(\omega)$ pour l'argent. La courbe représentative de $R(\omega)$ indique que pour $\omega \lesssim 4 \cdot 10^{15}$ Hz l'argent est un métal au point de vue optique. Dans le cas d'une augmentation ultérieure de la fréquence du rayonnement, l'argent se transforme progressivement, au point de vue optique, en un diélectrique; son coefficient de réflexion subit une diminution considérable.

Susceptibilité diélectrique du milieu. Mettons l'équation de mécanique $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$ sous la forme

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\alpha\mathbf{E}. \tag{4.2.26}$$

Au point de vue physique, une telle écriture est plus logique. Elle représente le vecteur induction électrique $\mathbf{D}$ sous forme d'une somme de deux vecteurs, d'un vecteur $\mathbf{E}$ décrivant le champ de l'onde lumineuse initiale et d'un certain vecteur $4\pi\alpha\mathbf{E}$ qui décrit la réponse du milieu à l'onde lumineuse. Le vecteur

$$\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E} \tag{4.2.27}$$

est appelé vecteur polarisation du milieu. Il représente le moment dipolaire électrique de l'unité de volume du milieu, induit par le champ d'onde. Le paramètre α qui décrit la liaison entre le champ $\mathbf{E}$ et la réponse $\mathbf{P}$ du milieu à ce champ est appelé susceptibilité diélectrique du milieu. Il est facile d'établir que

$$\alpha = (\varepsilon - 1)/4\pi. \tag{4.2.28}$$

Pour les milieux conducteurs (absorbeurs), on introduit la susceptibilité diélectrique complexe

$$\tilde{\alpha} = \alpha + i\alpha_1 = (\tilde{\varepsilon} - 1)/4\pi. \tag{4.2.29}$$

Susceptibilité diélectrique et puissance lumineuse absorbée par le milieu. La puissance lumineuse W absorbée par unité de volume du milieu est liée à la partie imaginaire de la susceptibilité diélectrique du milieu par la relation

$$W = \omega\alpha_1 \langle \mathbf{E}\mathbf{E}^* \rangle / 2. \tag{4.2.30}$$

Si $\alpha_1 < 0$, on dit qu'il y a une absorption négative; dans ce cas, la relation (4.2.30) décrit la puissance dégagée par le milieu grâce aux processus d'émission induits par le champ $\mathbf{E}$.

La relation (4.2.30) fournit une description macroscopique des processus d'absorption et d'émission stimulée de la lumière. En ce sens, le résultat (2.1.16) obtenu auparavant doit être considéré com-

me un analogue de la relation (4.2.30), analogue répondant à une description microscopique des processus indiqués.

Montrons comment on peut obtenir la relation (4.2.30). Partons de l'expression

$$W = -\langle \operatorname{div} \mathbf{S} \rangle = -\frac{c}{4\pi} \langle \operatorname{div} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) \rangle. \tag{4.2.31}$$

Ensuite, utilisons le fait que $\operatorname{div} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \mathbf{H} \operatorname{rot} \mathbf{E} - \mathbf{E} \operatorname{rot} \mathbf{H}$, après quoi la quantité W se décompose en deux termes:

$$W = W_1 + W_2 = \frac{c}{4\pi} \langle \mathbf{E} \operatorname{rot} \mathbf{H} \rangle - \frac{c}{4\pi} \langle \mathbf{H} \operatorname{rot} \mathbf{E} \rangle. \tag{4.2.32}$$

Le terme W_1 correspond aux pertes électriques et le terme W_2 aux pertes magnétiques dans le milieu. Si le milieu considéré est amagnétique, le dernier terme peut être négligé. Pour cette raison, considérons seulement le premier terme

$$W_1 = \frac{c}{4\pi} \langle \mathbf{E} \operatorname{rot} \mathbf{H} \rangle. \tag{4.2.33}$$

Exprimons rot **H** au moyen de $\frac{\partial}{\partial t}$ **D** conformément aux équations de Maxwell. A cet effet, utilisons les équations (4.1.1) pour un milieu non absorbeur, en prévoyant l'absorption par l'utilisation de la permittivité complexe. Alors, on a

$$W_1 = \frac{1}{4\pi} \left\langle \mathbf{E} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{D} \right\rangle \tag{4.2.34}$$

et, dans l'hypothèse d'un rayonnement monochromatique,

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(t) &= 1/2\,(\mathbf{E}e^{-i\omega t} + \mathbf{E}^* e^{i\omega t}), \\ \mathbf{D}(t) &= 1/2\,(\tilde{\varepsilon}\mathbf{E}e^{-i\omega t} + \tilde{\varepsilon}^* \mathbf{E}^* e^{i\omega t}). \end{aligned} \tag{4.2.35}$$

En portant (4.2.35) dans (4.2.34) et compte tenu de ce que $\langle \exp(2i\omega t) \rangle = 0$ et $\langle \exp(-2i\omega t) \rangle = 0$, on trouve

$$W_1 = \frac{i\omega}{16\pi} (\tilde{\varepsilon}^* - \tilde{\varepsilon}) \langle \mathbf{E}\mathbf{E}^* \rangle. \tag{4.2.36}$$

Ensuite, en utilisant (4.2.29), on obtient le résultat cherché

$$W_1 = 1/4\, i\omega (\tilde{\alpha}^* - \tilde{\alpha}) \langle \mathbf{E}\mathbf{E}^* \rangle = 1/2\, \omega\alpha_1 \langle \mathbf{E}\mathbf{E}^* \rangle.$$

Dispersion temporelle de susceptibilité diélectrique. Dans la relation (4.2.27) nous avons admis implicitement que la réponse du milieu à un certain instant t était déterminée par le champ d'onde lumineuse à ce même instant:

$$\mathbf{P}(t) = \alpha \mathbf{E}(t). \tag{4.2.37}$$

Or, dans la réalité il faut tenir compte de l'« inertie » inévitable du milieu: la réponse **P** doit présenter un certain « retard » par rapport

au champ **E** parce que dans le milieu tout mécanisme de polarisation induite par le champ d'onde exige un certain temps. Ce temps n'est pas exactement déterminé; aussi, en toute rigueur, la polarisation du milieu à l'instant donné doit-elle être déterminée par le champ d'onde à tous les instants précédents. Cela signifie qu'au lieu de (4.2.37) il faut appliquer la relation

$$\mathbf{P}(t) = \int_0^\infty \alpha(\tau)\,\mathbf{E}(t-\tau)\,d\tau. \tag{4.2.38}$$

Ainsi, la liaison non locale dans le temps entre les vecteurs **E** et **P** conduit à une variation en fonction du temps de la susceptibilité diélectrique du milieu. A ce propos, on parle de la dispersion temporelle de la susceptibilité diélectrique.

Effectuons la décomposition spectrale de la polarisation du milieu et du champ d'onde:

$$\mathbf{P}(t) = \int \mathbf{P}_\omega e^{-i\omega t}\,d\omega, \quad \mathbf{E}(t-\tau) = \int \mathbf{E}_\omega e^{-i\omega(t-\tau)}\,d\omega$$

L'expression (4.2.38) peut alors s'écrire sous la forme

$$\int \mathbf{P}_\omega e^{-i\omega t}\,d\omega = \int \alpha(\omega)\,\mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t}\,d\omega,$$

où

$$\alpha(\omega) = \int_0^\infty \alpha(\tau)\,e^{i\omega\tau}\,d\tau. \tag{4.2.39}$$

Ainsi, pour les composantes de Fourier des vecteurs **P** et **E**, l'équation de mécanique considérée est de la forme

$$\mathbf{P}_\omega = \alpha(\omega)\,\mathbf{E}_\omega. \tag{4.2.40}$$

Une telle écriture s'avère très commode dans le cas des ondes monochromatiques; dans ce cas, $\mathbf{P}_\omega$ et $\mathbf{E}_\omega$ représentent les amplitudes respectives de la polarisation du milieu et du champ d'onde.

Par analogie avec (4.2.40) on peut écrire

$$\mathbf{D}_\omega = \varepsilon(\omega)\,\mathbf{E}_\omega, \tag{4.2.41}$$

où

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \int_0^\infty \alpha(\tau)\,e^{i\omega\tau}\,d\tau. \tag{4.2.42}$$

Dispersion temporelle et fréquence de rayonnement. L'« inertie » du milieu se manifestera évidemment, d'autant plus fortement que la fréquence de rayonnement sera plus élevée. Cela signifie en particulier que l'effet de dispersion temporelle de la susceptibilité diélectrique sera plus prononcé dans le domaine optique que dans le domaine radio-électrique.

L'intervalle de temps $\Delta\tau$ au cours duquel la fonction $\alpha(\tau)$ diffère notablement de zéro est déterminé par le temps de relaxation des processus responsables de l'établissement de la polarisation du milieu. Evaluons-le par la relation

$$\Delta\tau \approx a/v_1 \approx ma^2/\hbar \tag{4.2.43}$$

dans laquelle a sont les dimensions géométriques de l'atome, m est la masse de l'électron, v_1 la vitesse de l'électron dans l'atome. En posant $a \approx 10^{-8}$ cm et $m = 10^{-27}$ g, on obtient $\Delta\tau \approx 10^{-16}$ s.

Si la période des oscillations $1/\omega$ est très petite par rapport au temps $\Delta\tau$, le processus d'établissement de la polarisation du milieu n'aura pas le temps de suivre les variations du champ d'onde. Dans ce cas, l'intégrale (4.2.39) se réduira à zéro. Ainsi, la condition nécessaire d'induction de polarisation dans le milieu est

$$\Delta\tau \lesssim 1/\omega. \tag{4.2.44}$$

Dans le domaine radio-électrique la condition (4.2.44) est satisfaite même avec une certaine « marge » : $\Delta\tau \ll 1/\omega$. La dispersion temporelle est ici sans importance : la variation du champ d'onde dans le temps est relativement lente. Quant au domaine optique, le champ d'onde y varie sensiblement plus vite ; la période des oscillations $1/\omega$ devient voisine de la quantité $\Delta\tau$. La dispersion temporelle commence à jouer maintenant un rôle considérable.

Plus le processus de polarisation du milieu « a de la peine » à suivre les variations du champ d'onde, moins l'« individualité » optique du milieu donné est marquée. Aux fréquences relativement basses, on observe une abondance de milieux optiquement différents ; cependant, au fur et à mesure que la fréquence de rayonnement augmente, les milieux deviennent de plus en plus optiquement semblables. C'est ainsi par exemple qu'avec l'élévation de la fréquence tous les milieux se transforment progressivement en diélectriques optiques. Soulignons que cela résulte directement du rôle croissant que joue l'effet de dispersion temporelle de la susceptibilité diélectrique.

Aux fréquences suffisamment élevées, le rayonnement cesse de « distinguer » les différents milieux. Au point de vue optique, tous les milieux deviennent identiques ; la quantité $\varepsilon(\omega)$ prend pour tous les milieux une forme universelle (voir § 4.5) :

$$\varepsilon(\omega) = 1 - 4\pi n_e e^2/m\omega^2, \tag{4.2.45}$$

où n_e est le nombre total des électrons par unité de volume du milieu.

Quand $\omega \to \infty$, on obtient $\alpha(\omega) = 0$ et $\varepsilon(\omega) = 1$. Dans ce cas limite, tous les milieux sont en général indiscernables au point de vue optique : ils sont parfaitement transparents et ne font subir au rayonnement ni réfraction, ni réflexion, ni absorption. Bref, le rayonnement cesse en général de « s'apercevoir » du milieu.

Dispersion spatiale. En plus de la dispersion temporelle il convient aussi de tenir compte de la dispersion spatiale de la susceptibilité diélectrique qui reflète le caractère non local de la liaison entre les vecteurs **E** et **P** dans l'espace. On peut montrer que la non-localisation dans l'espace est une conséquence de la non-localisation dans le temps. Raisonnons d'une manière simplifiée : la polarisation du milieu à un instant donné t en un point donné $\mathbf{r}$ est déterminée par le champ d'onde en ce point à l'instant $t - \Delta\tau$; pendant le temps $\Delta\tau$ l'onde parcourra une distance égale à $v\Delta\tau$; par conséquent, la polarisation indiquée du milieu sera déterminée par le champ d'onde à l'instant t mais en un autre point $\mathbf{r}_1$ de l'espace, tel que $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}| = v\Delta\tau$. Dans une étude plus rigoureuse cela signifie que

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\boldsymbol{\rho})\, \mathbf{E}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho})\, d\boldsymbol{\rho} \tag{4.2.46}$$

et $\alpha(\boldsymbol{\rho})$ diffère notablement de zéro pour $|\boldsymbol{\rho}| \lesssim v\Delta\tau$.

La dispersion spatiale joue un rôle lorsque les dimensions géométriques effectives de la région dans laquelle la fonction $\alpha(\boldsymbol{\rho})$ est non nulle sont supérieures ou correspondent par leur ordre de grandeur à la longueur d'onde du rayonnement. Si

$$v\Delta\tau \ll \lambda, \tag{4.2.47}$$

l'effet de dispersion spatiale est sans importance.

Vu que $v\Delta\tau \approx 10^{-6}$ cm, on peut conclure que dans le domaine radio-électrique la condition (4.2.47) est bien satisfaite ; quant au domaine optique, et surtout sa partie « ondes courtes », cette condition est mal satisfaite ou ne l'est pas du tout. Cela signifie qu'en passant du domaine radio-électrique au domaine optique il est nécessaire de tenir compte non seulement de la dispersion temporelle mais aussi de la dispersion spatiale de la susceptibilité diélectrique.

Ainsi, la relation

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \alpha \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \tag{4.2.48}$$

doit être remplacée dans le domaine optique par une relation plus exacte qui tient compte des dispersions temporelle et spatiale de la susceptibilité diélectrique du milieu :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \iint \alpha(\boldsymbol{\rho}, \tau)\, \mathbf{E}(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}, t - \tau)\, d\boldsymbol{\rho}\, d\tau. \tag{4.2.49}$$

En utilisant les ondes lumineuses monochromatiques planes ($\mathbf{E}_{k\omega} \exp(-i\omega t + i\mathbf{kr})$), on obtient à partir de (4.2.49) et par analogie avec (4.2.40)

$$\mathbf{P}_{\mathbf{k}\omega} = \alpha(\mathbf{k}, \omega)\, \mathbf{E}_{\mathbf{k}\omega}, \tag{4.2.50}$$

où

$$\alpha(\mathbf{k}, \omega) = \iint \alpha(\boldsymbol{\rho}, \tau) \exp(i\omega\tau - i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho})\, d\boldsymbol{\rho}\, d\tau. \tag{4.2.51}$$

4.3. Propagation des ondes lumineuses dans des milieux anisotropes (éléments d'optique cristalline)

Tenseur de permittivité. Comme nous l'avons vu au § 3.2, les propriétés anisotropes du cristal déterminent la nature tensorielle de ses caractéristiques physiques. Ceci concerne notamment sa constante diélectrique (permittivité). En désignant par ε_{ik} les composantes du tenseur de permittivité, écrivons la relation entre l'induction électrique et l'intensité du champ d'onde sous la forme

$$D_i = \sum_{k=1}^{3} \varepsilon_{ik} E_k. \tag{4.3.1}$$

La relation (4.3.1) veut dire que dans les cristaux les vecteurs **D** et **E** peuvent avoir des orientations différentes.

En plus du tenseur de permittivité, on peut évidemment introduire un tenseur de susceptibilité diélectrique. En désignant les composantes de ce dernier tenseur par α_{ik}, généralisons les relations (4.2.27) et (4.2.28) au cas des milieux anisotropes:

$$P_i = \sum_{k=1}^{3} \alpha_{ik} E_k, \tag{4.3.2}$$

$$\alpha_{ik} = (\varepsilon_{ik} - \delta_{ik})/4\pi. \tag{4.3.3}$$

(Rappelons que $\delta_{ik} = 1$ si $i = k$ et $\delta_{ik} = 0$, si $i \neq k$.)

En utilisant (4.3.1), écrivons la densité d'énergie électrique du champ de rayonnement dans le cristal sous la forme

$$\rho_E = (8\pi)^{-1} \sum_i E_i D_i = (8\pi)^{-1} \sum_i \sum_k E_i \varepsilon_{ik} E_k =$$
$$= (8\pi)^{-1} (\varepsilon_{xx} E_x^2 + \varepsilon_{yy} E_y^2 + \varepsilon_{zz} E_z^2 + 2\varepsilon_{xy} E_x E_y + 2\varepsilon_{xz} E_x E_z + 2\varepsilon_{yz} E_y E_z).$$

Ce résultat est obtenu avec un choix arbitraire des axes de coordonnées (xyz). Pourtant, il existe pour chaque cristal un système d'axes déterminé (XYZ) lié au cristal, dans lequel l'expression de ρ_E se trouve considérablement simplifiée:

$$\rho_E = (8\pi)^{-1} (\varepsilon_X E_X^2 + \varepsilon_Y E_Y^2 + \varepsilon_Z E_Z^2). \tag{4.3.4}$$

Ces axes de coordonnées sont appelés axes diélectriques principaux du cristal. Dans le cas des cristaux uniaxiaux, l'un des axes diélectriques principaux se confond avec l'axe de la plus grande symétrie (axe cristallographique). De (4.3.4) il découle que le choix des axes principaux a pour résultat la diagonalisation du tenseur de permittivité: $D_i = \varepsilon_i E_i$. Les quantités ε_i sont appelées valeurs principales de ce tenseur. A ces valeurs correspondent les indices principaux de réfraction du cristal $n_i = \sqrt{\varepsilon_i}$.

Dans les cristaux uniaxiaux, le nombre de valeurs principales du tenseur de permittivité et par suite le nombre d'indices principaux de réfraction se réduit à deux (voir § 3.2). Si OZ est l'axe cristallographique, on a $\varepsilon_X = \varepsilon_Y$ et respectivement $n_X = n_Y$. Dans le cas des cristaux de symétrie cubique, le tenseur de permittivité dégénère en un scalaire; rappelons qu'au point de vue optique, les cristaux de symétrie cubique se comportent comme des milieux isotropes.

Indicatrice optique. Mettons (4.3.4) sous la forme

$$D_X^2/n_X^2 + D_Y^2/n_Y^2 + D_Z^2/n_Z^2 = 8\pi\rho_E. \tag{4.3.5}$$

La relation (4.3.5) montre que la surface de densité d'énergie constante est un ellipsoïde dont les axes principaux ont des valeurs proportionnelles aux indices principaux de réfraction.

Introduisons des axes de coordonnées $(\xi\eta\zeta)$:

$$\xi = D_X/\sqrt{8\pi\rho_E},\quad \eta = D_Y/\sqrt{8\pi\rho_E},\quad \zeta = D_Z/\sqrt{8\pi\rho_E}. \tag{4.3.6}$$

Les directions de ces axes coïncident avec celles des axes (XYZ). Compte tenu de (4.3.6), l'expression (4.3.5) prend la forme

$$\xi^2/n_X^2 + \eta^2/n_Y^2 + \zeta^2/n_Z^2 = 1. \tag{4.3.7}$$

L'équation (4.3.7) décrit un ellipsoïde dont les axes principaux sont de longueur $2n_X$, $2n_Y$, $2n_Z$. Les directions des axes principaux de l'ellipsoïde coïncident avec celles des axes diélectriques principaux du cristal. Cet ellipsoïde est appelé indicatrice optique du cristal.

Dans les cristaux uniaxiaux, l'indicatrice optique se transforme d'un ellipsoïde à trois axes en un ellipsoïde de révolution et, dans les cristaux cubiques, elle dégénère en une sphère.

Equations décrivant la propagation des ondes lumineuses dans un milieu anisotrope. Considérons un milieu anisotrope transparent ($\sigma = 0$) et non magnétique ($\mu = 1$). La propagation des ondes lumineuses dans un tel milieu est décrite par les équations de Maxwell

$$\operatorname{rot}\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{B},\quad \operatorname{rot}\mathbf{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{D}, \tag{4.3.8}$$

complétées d'équations de la mécanique

$$D_i = \sum_k \varepsilon_{ik}E_k,\quad \mathbf{B} = \mathbf{H}. \tag{4.3.9}$$

Appliquons l'équation (4.3.8), compte tenu de ce que $\mathbf{B} = \mathbf{H}$, aux ondes monochromatiques planes $\mathbf{E}^\omega \exp(-i\omega t + i\mathbf{kr})$. Il en

résulte le système d'équations suivant :

$$(\mathbf{k} \times \mathbf{E}^{\omega}) = \frac{\omega}{c} \mathbf{H}^{\omega}, \quad (\mathbf{k} \times \mathbf{H}^{\omega}) = -\frac{\omega}{c} \mathbf{D}^{\omega}. \tag{4.3.10}$$

Notons

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}c/\omega. \tag{4.3.11}$$

Alors, les équations (4.3.10) deviennent

$$(\mathbf{K} \times \mathbf{E}^{\omega}) = \mathbf{H}^{\omega}, \ (\mathbf{K} \times \mathbf{H}^{\omega}) = -\mathbf{D}^{\omega}. \tag{4.3.12}$$

En portant la première des équations (4.3.12) dans la deuxième, on obtient

$$\mathbf{D}^{\omega} = \mathbf{K}^2\mathbf{E}^{\omega} - \mathbf{K}\,(\mathbf{K}\mathbf{E}^{\omega}). \tag{4.3.13}$$

En utilisant la première des équations (4.3.9), tenons compte de l'anisotropie du milieu et écrivons (4.3.13) sous la forme

$$\sum_k \varepsilon_{ik} E_k^{\omega} = K^2 E_i^{\omega} - K_i \sum_k K_k E_k^{\omega}, \tag{4.3.14}$$

ou encore

$$\sum_k (K^2\delta_{ik} - K_i K_k - \varepsilon_{ik}) E_k^{\omega} = 0. \tag{4.3.15}$$

C'est un système de trois équations linéaires homogènes. Il comporte des solutions non nulles à condition que son déterminant se réduise à zéro :

$$|K^2\delta_{ik} - K_i K_k - \varepsilon_{ik}| = 0. \tag{4.3.16}$$

En utilisant les axes (XYZ), écrivons (4.3.16) sous la forme

$$\begin{aligned} K^2(\varepsilon_X K_X^2 + \varepsilon_Y K_Y^2 + \varepsilon_Z K_Z^2) - \\ - [K_X^2 \varepsilon_X (\varepsilon_Y + \varepsilon_Z) + K_Y^2 \varepsilon_Y (\varepsilon_X + \varepsilon_Z) + \\ + K_Z^2 \varepsilon_Z (\varepsilon_X + \varepsilon_Y)] + \varepsilon_X \varepsilon_Y \varepsilon_Z = 0. \end{aligned} \tag{4.3.17}$$

L'équation (4.3.17) est connue sous le nom d'équation de Fresnel.

Particularités de la propagation des ondes lumineuses dans un milieu anisotrope. Des équations (4.3.10) il découle que les trois vecteurs (**k**, **D**, **H**) sont perpendiculaires entre eux et, en outre, que les vecteurs **H** et **E** sont perpendiculaires l'un à l'autre. Puisque $\mathbf{S} = (c/4\pi)\,(\mathbf{E} \times \mathbf{H})$, les vecteurs **H** et **S** et les vecteurs **E** et **S** sont eux aussi perpendiculaires l'un à l'autre.

Le fait que le vecteur **H** est perpendiculaire à quatre vecteurs (**k**, **D**, **E**, **S**) à la fois signifie que ces quatre vecteurs se situent dans un même plan. La figure 4.2 montre les vecteurs **k**, **D**, **E**, **S** ; le vecteur **H** n'est pas visible sur la figure : il vient perpendiculairement au plan de la figure de l'arrière à l'avant de la feuille. Il est à remarquer que : a) les vecteurs **E** et **S** forment toujours entre eux un angle droit ;

b) il en est de même des vecteurs **D** et **k**; c) les vecteurs **S** et **k** ainsi que les vecteurs **D** et **E** peuvent avoir des directions différentes.

Cette dernière circonstance signifie que dans le cas général lors de la propagation de l'onde lumineuse dans un cristal, la direction de la normale au front d'onde (la direction du vecteur d'onde **k**) et la direction de propagation de l'énergie lumineuse (la direction du vecteur de Poynting **S**) ne coïncident pas l'une avec l'autre. Dans ces conditions, le champ d'onde n'est pas tout à fait transversal: le vecteur **E** n'est pas perpendiculaire au vecteur d'onde **k**.

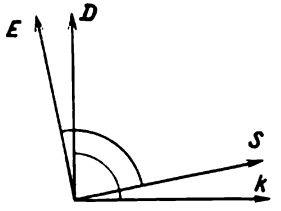


Fig. 4.2

Des exceptions s'observent dans les cristaux du système cubique ainsi que dans tous les cas des cristaux de symétrie plus basse, lorsque le vecteur d'onde **k** est orienté le long de l'un des axes diélectriques principaux du cristal. Dans ces cas, l'angle *EOS* de la figure 4.2 tourne jusqu'à amener en coïncidence le vecteur **S** avec **k** et le vecteur **E** avec **D**; on est alors en présence de la situation qui caractérise un milieu isotrope: $\mathbf{S} \parallel \mathbf{k}$, $\mathbf{E} \parallel \mathbf{D}$.

Reportons-nous à l'équation de Fresnel (4.3.17). Elle est quadratique par rapport à K^2 (rappelons que $\mathbf{K} = \mathbf{k}c/\omega$). Il s'ensuit qu'à chaque direction du vecteur **K** correspondent, dans le cas général, deux valeurs absolues différentes du vecteur d'onde **k**, répondant à deux ondes monochromatiques à vitesses de propagation différentes, c'est-à-dire à indices de réfraction différents. On peut montrer que chacune de ces ondes est polarisée rectilignement et que les directions de polarisation des ondes sont perpendiculaires l'une à l'autre.

L'équation de Fresnel détermine les particularités de la propagation des ondes dans un milieu anisotrope:

a) si dans le vide et dans les milieux isotropes peuvent se propager aussi bien des ondes polarisées rectilignement que des ondes polarisées elliptiquement, dans le milieu anisotrope ne peuvent se propager que des ondes polarisées rectilignement;

b) dans le milieu anisotrope deux ondes monochromatiques polarisées rectilignement se propagent dans chaque direction; elles ont la même fréquence et la même direction des vecteurs d'onde mais diffèrent l'une de l'autre par la vitesse de propagation (les indices de réfraction) et par la direction de polarisation.

Pour déterminer les indices de réfraction et les directions de polarisation (les directions du vecteur **D**) de cette paire d'ondes, on utilise l'indicatrice optique. A cet effet, on cherche la section de l'indicatrice par un plan passant par le centre de l'ellipsoïde, perpendiculairement au vecteur d'onde **k** (fig. 4.3,*a*). Dans le cas général, cette section est une ellipse; elle est représentée sur la figure 4.3,*b*. Les directions des axes principaux de cette ellipse donnent les di-

rections de polarisation (D_1 et D_2) cherchées, et les longueurs des demi-axes principaux servent de mesure des indices de réfraction correspondants (n_1 et n_2).

L'indicatrice optique d'un cristal biaxial qui est un ellipsoïde à trois axes comporte deux sections circulaires. Les directions perpendiculaires à ces sections sont appelées axes optiques du cristal. Observons qu'ils ne coïncident pas avec les axes diélectriques principaux du cristal. Pour des ondes qui se propagent le long des axes optiques, on a $n_1 = n_2$ et, par conséquent, la même vitesse de propagation. Dans ce cas, au lieu de deux ondes polarisées rectilignement on a une seule onde dont la polarisation est, généralement parlant, elliptique. C'est la présence de deux axes optiques qui explique le nom de « biaxiaux » qu'on donne à ces cristaux.

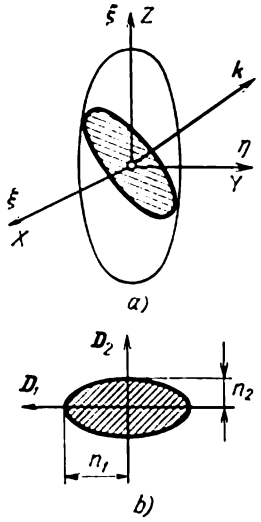


Fig. 4.3

L'indicatrice optique du cristal uniaxial est un ellipsoïde de révolution et ne comporte donc qu'une seule section circulaire, d'où un seul axe optique (qui se confond avec l'axe cristallographique du cristal) et l'appellation de « cristal uniaxial ».

Surfaces des vecteurs d'onde pour un cristal uniaxial; ondes ordinaires et extraordinaires. En posant pour un cristal uniaxial $\varepsilon_X = \varepsilon_Y$ (l'axe des Z est choisi le long de l'axe optique), mettons l'équation de Fresnel (4.3.17) sous la forme

$$(K^2 - \varepsilon_Y)\,[K_Z^2\varepsilon_Z + (K_X^2 + K_Y^2)\,\varepsilon_Y - \varepsilon_Y\varepsilon_Z] = 0. \qquad (4.3.18)$$

Désignons $\varepsilon_Z = \varepsilon_{\text{extra}}$, $\varepsilon_X = \varepsilon_Y = \varepsilon_{\text{ord}}$. L'équation (4.3.18) se décompose en deux équations qui peuvent s'écrire sous la forme

$$K^2/\varepsilon_{\text{ord}} - 1, \quad \frac{K_X^2 + K_Y^2}{\varepsilon_{\text{extra}}} + \frac{K_Z^2}{\varepsilon_{\text{ord}}} = 1. \qquad (4.3.19)$$

La première des équations (4.3.19) décrit, dans l'espace des vecteurs d'onde, une sphère de rayon $\sqrt{\varepsilon_{\text{ord}}}$ et la deuxième un ellipsoïde de révolution dont les axes principaux ont les longueurs $2\sqrt{\varepsilon_{\text{ord}}}$ et $2\sqrt{\varepsilon_{\text{extra}}}$. Ces surfaces sont appelées surfaces des vecteurs d'onde d'un cristal uniaxial.

La figure 4.4 montre la section de ces surfaces par un plan ZY pour deux cas: a) $\varepsilon_{\text{ord}} > \varepsilon_{\text{extra}}$ (cristal uniaxial négatif) et b) $\varepsilon_{\text{ord}} < \varepsilon_{\text{extra}}$ (cristal uniaxial positif). Dans les deux cas il y a deux

surfaces des vecteurs d'onde, ce qui correspond à la propagation dans chaque direction dans le cristal de deux ondes polarisées rectilignement. Dans le cristal uniaxial, l'une de ces ondes présente un front sphérique et le cristal se comporte à son égard comme un milieu isotrope ; cette onde est dite ordinaire. L'autre onde, dont la surface des vecteurs d'onde est un ellipsoïde, est appelée onde extraordinaire.

La vitesse de propagation de l'onde ordinaire est isotrope. Elle a pour valeur

$$v_{\text{ord}} = c/K_{\text{ord}} = c/\sqrt{\varepsilon_{\text{ord}}}. \quad (4.3.20)$$

Quant à la vitesse de propagation de l'onde extraordinaire, elle dépend de l'angle Ψ que font les directions du vecteur d'onde et de l'axe optique (l'axe des Z). Il n'est pas difficile de se convaincre que

$$v_{\text{extra}} = \frac{c}{K_{\text{extra}}} = c\sqrt{\frac{\sin^2\Psi}{\varepsilon_{\text{extra}}} + \frac{\cos^2\Psi}{\varepsilon_{\text{ord}}}}. \quad (4.3.21)$$

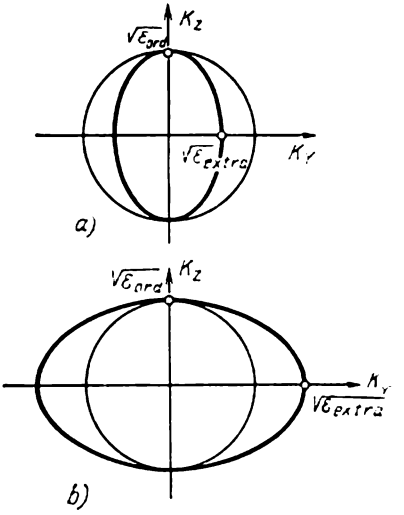


Fig. 4.4

Si les ondes ordinaire et extraordinaire se propagent le long de l'axe optique du cristal ($\Psi = 0$), leurs vitesses s'égalisent ; si au contraire $\Psi = \pi/2$, la différence entre les vitesses de propagation de ces ondes est maximale. Remarquons que l'onde ordinaire se caractérise par la permittivité ε_{ord} et l'indice de réfraction $n_{\text{ord}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{ord}}}$, alors que l'onde extraordinaire se caractérise par les valeurs principales du tenseur de permittivité ε_{ord} et $\varepsilon_{\text{extra}}$ et respectivement par les indices de réfraction principaux $n_{\text{ord}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{ord}}}$ et $n_{\text{extra}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{extra}}}$.

Les ondes ordinaire et extraordinaire sont polarisées rectilignement dans des plans perpendiculaires entre eux. Appelons section principale pour un vecteur d'onde **k** donné le plan passant par le vecteur **k** et l'axe optique du cristal. On peut montrer que les vecteurs **E** et **D** de l'onde extraordinaire sont situés dans le plan de la section principale alors que les vecteurs **E** et **D** de l'onde ordinaire sont perpendiculaires à la section principale (cela est aussi visible sur la figure 4.5).

Indicatrice optique et surfaces des vecteurs d'onde. De ce qui précède on peut conclure qu'il existe deux méthodes de considérer les phénomènes optiques dont l'une consiste à utiliser l'indicatrice opti-

que et l'autre, les surfaces des vecteurs d'onde. Il convient de ne pas les confondre. Pour souligner la différence qui existe entre l'indicatrice optique du cristal et ses surfaces des vecteurs d'ondes nous les avons comparées, pour certains cristaux, dans le *Tableau 4*.

Tableau 4

Type de cristal	Indicatrice optique	Surfaces des vecteurs d'onde
Biaxial	Ellipsoïde à trois axes	Deux surfaces assez complexes
Uniaxial	Ellipsoïde de révolution	Une sphère et un ellipsoïde de révolution
Cubique	Sphère	Deux sphères confondues

Montrons comment on peut construire les surfaces des vecteurs d'onde en partant de l'indicatrice optique. La figure 4.5 représente, sous la forme d'un ellipsoïde de révolution, l'indicatrice optique d'un cristal uniaxial positif. Supposons que le vecteur d'onde se situe dans le plan ZY. La figure montre pour une certaine position caractérisée par l'angle Ψ une section de l'indicatrice perpendiculaire au vecteur **K** (elle est partiellement hachurée). Mesurons les demi-axes principaux de cette section (les segments OA et OB) et portons les segments obtenus le long de la direction du vecteur d'onde: nous obtenons les points K_{ord} et K_{extra} ($OK_{ord} = OA$, $OK_{extra} = OB$). En modifiant l'angle Ψ, faisons varier la position du vecteur d'onde dans le plan ZY. En répétant pour chaque nouvelle position la procédure indiquée, nous obtenons finalement deux courbes fermées situées dans le plan ZY: l'une d'elles sera décrite par le point K_{ord} lors de son déplacement avec le vecteur **K** et l'autre par le point K_{extra}. La courbe décrite par le point K_{ord} est la section de la surface de l'onde ordinaire (il est facile de voir que OK_{ord} = const pour toutes les valeurs de Ψ), tandis que la courbe décrite par le point K_{extra} constitue la section de la surface de l'onde extraordinaire. Sur la figure 4.5 ces courbes sont montrées en traits interrompus.

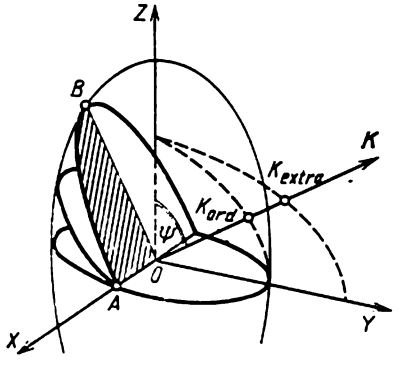


Fig. 4.5

Biréfringence. Le fait qu'à l'intérieur du cristal se propagent deux ondes différentes polarisées rectilignement est à l'origine d'une particularité de la réfraction de la lumière observée sur la limite du

cristal et connue sous le nom de biréfringence. L'effet de biréfringence se traduit par l'apparition de deux rayons lumineux différemment réfractés. Dans le cas d'un cristal uniaxial, l'un des rayons correspond à l'onde ordinaire et l'autre à l'onde extraordinaire. Le rayon correspondant à l'onde extraordinaire est un rayon anormal; il se trouve, en général, en dehors du plan d'incidence.

La biréfringence est représentée sur la figure 4.6 dans le cas de l'incidence normale. Dans cette figure, *1* est le rayon extraordinaire, *2* le rayon ordinaire, *OO* l'axe optique du cristal. L'écart h des rayons est maximal lorsque l'angle que la direction du rayon incident fait avec l'axe optique satisfait à la condition

$$\operatorname{tg}\gamma = n_{\text{ord}}/n_{\text{extra}}. \quad (4.3.22)$$

Dans ce cas

$$h = L \operatorname{tg} \frac{n_{\text{ord}}^2 - n_{\text{extra}}^2}{2 n_{\text{ord}} n_{\text{extra}}}, \quad (4.3.23)$$

L étant la longueur du cristal dans la direction de propagation de la lumière.

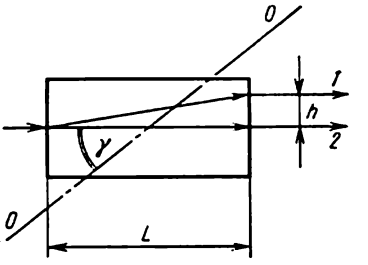


Fig. 4.6

La biréfringence est observée sur la limite de tous les monocristaux excepté les cristaux cubiques et les cas où l'onde lumineuse tombe suivant la normale à la surface à condition que cette dernière soit perpendiculaire à l'axe optique. L'effet de biréfringence est aussi observé sur la surface de séparation des milieux optiquement isotropes (des cristaux cubiques, des corps polycristallins, des liquides) à condition qu'une anisotropie artificielle y soit produite (voir § 4.4).

4.4. Effets permettant de commander les caractéristiques optiques de la substance

Remarques générales. Pour pouvoir modifier dans le sens voulu les caractéristiques optiques (les paramètres optiques) d'une substance on utilise un champ extérieur, électrique ou magnétique, des contraintes mécaniques et une irradiation lumineuse. La commande des paramètres optiques se ramène à la commande d'indice de réfraction, de coefficient d'extinction et de structure des niveaux énergétiques de la substance. La commande d'indice de réfraction est obtenue grâce à la variation de la conductibilité électrique ou de la permittivité (de la susceptibilité diélectrique) de la substance. Les principaux procédés permettant de faire varier la permittivité sont fondés sur la production d'une anisotropie artificielle dans le milieu (sur la modification de la symétrie optique du milieu).

Pour pouvoir commander les paramètres optiques, on a recours à divers effets physiques. L'une des caractéristiques importantes de l'effet utilisé est sa rapidité d'action, c'est-à-dire l'intervalle de temps durant lequel s'accomplit le processus de variation d'un paramètre optique après la mise en action du facteur extérieur qui stimule cette variation. Cet intervalle de temps est appelé temps de relaxation de l'effet. Lorsque le facteur extérieur cesse d'agir, trois cas peuvent se présenter: a) la substance reprend rapidement son état initial en un temps qui est de l'ordre du temps de relaxation de l'effet; b) la substance reprend lentement son état initial, en un temps qui est beaucoup plus grand que le temps de relaxation de l'effet; c) la substance reste dans le nouvel état, en conservant les caractéristiques acquises. Cette classification dépend tant de l'effet utilisé que du choix de la substance. On dit que la commande des caractéristiques optiques de la substance se fait dans le cas a) en régime de modulation, dans le cas b) en régime de commutation avec mémoire du type relaxation et dans le cas c) en régime de commutation avec mémoire longue.

Electro-optique et magnéto-optique. L'étude de l'influence exercée par le champ électrique sur les propriétés optiques de la substance fait l'objet d'une branche de la physique appelée électro-optique. L'électro-optique étudie en particulier l'effet Stark (décomposition des raies spectrales d'une substance sous l'effet d'un champ électrique suffisamment intense), les effets Kerr et Pockels (création d'une anisotropie artificielle et, comme conséquence, biréfringence se produisant dans une substance placée dans un champ électrique), les effets électro-optiques dans les solutions colloïdales et autres.

L'étude de l'influence exercée par le champ magnétique sur les propriétés optiques de la substance fait l'objet de la magnéto-optique. Elle étudie en particulier l'effet Zeeman (décomposition des raies spectrales d'une substance sous l'effet d'un champ magnétique), l'effet magnéto-électrique de Faraday (création d'une activité optique artificielle dans la substance placée dans un champ magnétique; par activité optique on entend la propriété de la substance de faire tourner le plan de polarisation de la lumière qui la traverse), l'effet de Cotton-Mouton (création d'une anisotropie artificielle et apparition de la biréfringence dans la substance sous l'effet d'un champ magnétique), etc.

Les plus employés dans la pratique sont les effets électro-optiques de Kerr et de Pockels et l'effet magnéto-optique de Faraday.

Phénomène de Kerr. Un milieu isotrope devient optiquement anisotrope sous l'effet d'un champ électrique extérieur; il acquiert les propriétés d'un cristal uniaxial dont l'axe optique est parallèle à la direction du champ. C'est le sens physique du phénomène de Kerr.

L'apparition de l'anisotropie optique doit être interprétée comme résultant d'une variation de la permittivité de la substance sous l'effet du champ électrique.

Soit ε' la permittivité d'un milieu isotrope (d'un liquide, par exemple) en l'absence de champ extérieur. En cas d'application d'un champ **E** (dans ce paragraphe **E** et **H** sont les intensités des champs constants extérieurs et non d'un champ d'onde lumineuse !) la quantité scalaire ε' se transforme en un tenseur

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon'\delta_{ik} + \beta E_i E_k, \tag{4.4.1}$$

où β est une constante caractérisant les propriétés du milieu. Le milieu acquiert les propriétés d'un cristal uniaxial: l'indicatrice optique se transforme de sphère en ellipsoïde de révolution; il en résulte respectivement l'apparition de deux surfaces des vecteurs d'onde: une sphère correspondant à l'onde ordinaire et un ellipsoïde de révolution répondant à l'onde extraordinaire. Les valeurs principales du tenseur de permittivité ont pour expression

$$\varepsilon_{\text{ord}} = \varepsilon', \quad \varepsilon_{\text{extra}} - \varepsilon' + \beta E^2. \tag{4.4.2}$$

Remarquons que $\sqrt{\varepsilon_{\text{extra}}}$ est la longueur du demi-axe principal de l'ellipsoïde de l'indicatrice optique dans la direction de l'axe optique: dans le cas considéré, dans la direction du champ **E**. En supposant $\beta E^2 \ll \varepsilon'$, on déduit de (4.4.2) les expressions pour les indices de réfraction principaux

$$n_{\text{ord}} = \sqrt{\varepsilon'}, \quad n_{\text{extra}} = \sqrt{\varepsilon_{\text{extra}}} \approx n_{\text{ord}} + \frac{\beta}{2n_{\text{ord}}} E^2. \tag{4.4.3}$$

L'onde ordinaire se confond avec l'onde qui se propageait dans le milieu avant l'application du champ extérieur; sa vitesse est $v_{\text{ord}} = c/\sqrt{\varepsilon'} = c/n_{\text{ord}}$. L'application du champ électrique extérieur fait naître une onde complémentaire (onde extraordinaire) dont la vitesse de propagation se décrit, conformément à (4.3.21) et (4.4.2), par l'expression

$$v_{\text{extra}} = c\sqrt{\frac{\sin^2\Psi}{\varepsilon' + \beta E^2} + \frac{\cos^2\Psi}{\varepsilon'}}, \tag{4.4.4}$$

où Ψ est l'angle que la direction de propagation de l'onde fait avec la direction du champ.

Supposons que $\Psi = \pi/2$; le rayonnement se propage à travers le milieu dans une direction perpendiculaire à la direction du champ et fait dans le milieu un parcours L (voir fig. 4.7). Dans ce cas, l'expression (4.4.4) devient

$$v_{\text{extra}} = c/\sqrt{\varepsilon' + \beta E^2}. \tag{4.4.5}$$

Désignons par $\Delta\Phi$ le déphasage qui se produit entre les ondes extraordinaire et ordinaire sur le parcours L dans le milieu :

$$\Delta\Phi = \omega L \left(\frac{1}{v_{\text{extra}}} - \frac{1}{v_{\text{ord}}} \right). \tag{4.4.6}$$

En utilisant (4.4.5) et en passant de la pulsation ω à la longueur d'onde λ, on obtient

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi L}{\lambda} \left(\sqrt{\varepsilon' + \beta E^2} - \sqrt{\varepsilon'} \right) \approx 2\pi \frac{\beta}{2\sqrt{\varepsilon'}\,\lambda} L E^2 =$$

$$= 2\pi \frac{\beta}{2n_{\text{ord}}\lambda} L E^2. \tag{4.4.7}$$

Notons

$$B = \beta / 2n_{\text{ord}}\lambda, \tag{4.4.8}$$

après quoi la relation (4.4.7) prend sa forme définitive

$$\Delta\Phi = 2\pi B L E^2. \tag{4.4.9}$$

La quantité B est appelée constante de Kerr. Sa valeur dépend de la nature de la substance, de la température et de la longueur d'onde du rayonnement.

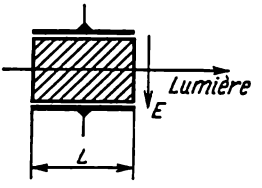


Fig. 4.7

L'expression (4.4.9) montre que l'effet Kerr est un effet électro-optique, quadratique en champ, si bien qu'on l'appelle souvent effet électro-optique quadratique.

Le phénomène de Kerr peut s'observer non seulement dans les liquides mais aussi dans les cristaux à centre de symétrie. Les substances présentant l'effet Kerr le plus sensible sont le nitrobenzène liquide, le sulfure de carbone liquide et les cristaux du groupe des perowskites ABO_3.

Effet électro-optique Pockels. Cet effet électro-optique s'observe dans les cristaux dépourvus de centre de symétrie, c'est-à-dire dans les cristaux piézo-électriques (voir à ce propos § 5.2). A la différence de l'effet Kerr, l'effet Pockels est linéaire en champ (effet électro-optique linéaire). Sous l'effet d'un champ électrique extérieur, le cristal uniaxial acquiert les propriétés du cristal biaxial et

le cristal cubique optiquement neutre devient un cristal (uniaxial) optiquement anisotrope.

Soit ε'_{ik} le tenseur de permittivité du cristal en l'absence de champ électrique extérieur. L'application d'un champ électrique extérieur fait apparaître un tenseur de permittivité:

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon'_{ik} + \sum_j \beta_{ikj} E_j, \qquad (4.4.10)$$

où β_{ikj} est un tenseur de rang 3 symétrique par rapport aux indices i et k ($\beta_{ikj} = \beta_{kij}$).

L'effet Pockels est largement utilisé dans les cristaux uniaxiaux du type de cristal de dihydrophosphate de potassium (PO_4H_2K) qu'on appelle généralement cristal KDP. Nous allons étudier plus en détail l'effet Pockels dans de tels cristaux.

En l'absence de champ extérieur, l'indicatrice optique d'un cristal KDP est un ellipsoïde de révolution dont les demi-axes principaux ont la longueur n_{extra} suivant l'axe des Z (l'axe optique) et n_{ord} suivant les axes des X et Y.

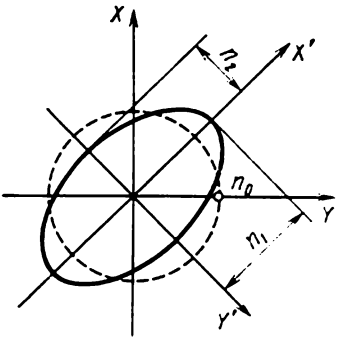


Fig. 4.8

Le champ électrique est appliqué le long de l'axe optique du cristal; il en résulte une déformation de l'ellipsoïde de révolution de l'indicatrice optique (l'ellipsoïde de révolution se transforme en un ellipsoïde à trois axes, et l'axe des Z cesse d'être l'axe optique du cristal) et sa rotation (les axes diélectriques principaux des X et des Y sont remplacés par les axes des X' et des Y' tournés par rapport aux axes des X et des Y d'un angle $\pi/4$ dans le plan XY). Ces modifications subies par l'indicatrice optique sont illustrées sur la figure 4.8 qui représente la section de l'indicatrice par le plan $Z = 0$. Dans cette figure, la section circulaire de l'indicatrice en l'absence de champ est représentée en traits interrompus et la section elliptique qui résulte de l'action du champ sur le cristal, en traits continus.

Si, en l'absence de champ, le cristal se caractérisait par deux indices principaux de réfraction (n_{extra} et n_{ord}), l'application du champ porte à trois le nombre d'indices de réfraction principaux: n_{extra}, n_1, n_2 (fig. 4.8). Dans ces conditions, on obtient par analogie avec (4.4.3)

$$n_1 \approx n_{\text{ord}} + \frac{\beta}{2n_{\text{ord}}} E, \quad n_2 \approx n_{\text{ord}} - \frac{\beta}{2n_{\text{ord}}} E, \qquad (4.4.11)$$

β étant l'une des composantes du tenseur β_{ikj}. C'est la quantité $r = \beta/n_{\text{ord}}^4$ qu'on prend généralement en qualité de constante électro-optique du milieu de sorte que les relations (4.4.11) prennent la forme

$$n_1 \approx n_{\text{ord}} + \frac{1}{2} n_{\text{ord}}^3 rE, \quad n_2 \approx n_{\text{ord}} - \frac{1}{2} n_{\text{ord}}^3 rE \tag{4.4.12}$$

La quantité r est l'une des composantes du tenseur des constantes électro optiques du cristal r_{ikj}. Ce tenseur est introduit de la manière suivante. Mettons l'expression (4.3.7) sous la forme

$$\sum_i \xi_i^2/\varepsilon'_{ii} = 1. \tag{4.4.13}$$

L'application du champ fait apparaître un terme proportionnel à l'intensité du champ ; les axes $\{\xi_i\}$ cessent d'être les axes diélectriques principaux du cristal et, pour cette raison, l'équation canonique de l'ellipsoïde doit être remplacée par une équation de forme générale :

$$\sum_i \sum_k \left(\frac{1}{\varepsilon'_{ik}} + \sum_j r_{ikj} E_j \right) \xi_i \xi_k = 1. \tag{4.4.14}$$

En comparant (4.4.14) avec (4.4.10), on peut conclure que

$$\left(\frac{1}{\varepsilon'_{ik}} + \sum_j r_{ikj} E_j \right)^{-1} = \varepsilon'_{ik} + \sum_j \beta_{ikj} E_j. \tag{4.4.15}$$

D'où il résulte la relation $r = \beta/n_{\text{ord}}^4$ indiquée plus haut.

Voyons maintenant ce que devient l'onde lumineuse qui traverse un cristal électro-optique. Dans la pratique on utilise deux variantes : la lumière se propage le long de la direction du champ extérieur, c'est-à-dire le long de l'axe des Z (effet Pockels longitudinal) ; la lumière se propage perpendiculairement à la direction du champ (effet Pockels transversal).

Dans le cas de l'effet longitudinal, on a deux ondes polarisées rectilignement qui se propagent à l'intérieur du cristal ; leurs polarisations sont orientées le long des axes des X' (la vitesse de l'onde $v_1 = c/n_1$) et des Y' (la vitesse de l'onde $v_2 = c/n_2$). Suivant (4.4.12), on a

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{c}{n_{\text{ord}}} \left(1 + \frac{n_{\text{ord}}^3 rE}{2} \right)^{-1}, \\ v_2 &= \frac{c}{n_{\text{ord}}} \left(1 - \frac{n_{\text{ord}}^3 rE}{2} \right)^{-1}. \end{aligned} \tag{4.4.16}$$

Lorsque les ondes auront parcouru un trajet L dans le cristal leur déphasage aura pour valeur

$$\Delta\Phi = \omega L \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2} \right) \approx 2\pi n_{\text{ord}}^3 rEL/\lambda. \tag{4.4.17}$$

Remarquons que $\Delta\Phi$ est indépendant de la longueur du cristal si la tension $U = EL$ appliquée au cristal est fixée:

$$\Delta\Phi = 2\pi n_{\text{ord}}^3 rU/\lambda. \tag{4.4.18}$$

Considérons maintenant l'effet transversal en supposant que la lumière se propage le long de l'axe des Y'. Dans ce cas, on a deux ondes polarisées rectilignement qui se propagent à l'intérieur du cristal: leurs polarisations sont orientées le long des axes des X' (la vitesse v_1) et des Z (la vitesse $v_3 = c/n_{\text{extra}}$). Lorsqu'elles auront parcouru dans le cristal un trajet L leur déphasage aura pour valeur

$$\Delta\Phi = \omega L\left(\frac{1}{v_3} - \frac{1}{v_1}\right) =$$

$$= \frac{2\pi L}{\lambda} n_{\text{extra}} - \frac{2\pi L}{\lambda} n_{\text{ord}}\left(1 + \frac{n_{\text{ord}}^2 rE}{2}\right) \approx$$

$$\approx \frac{2\pi L}{\lambda}(n_{\text{extra}} - n_{\text{ord}}) - \pi n_{\text{ord}}^3 rEL/\lambda. \tag{4.4.19}$$

Le premier terme est déterminé ici par l'anisotropie naturelle du cristal et le deuxième par son anisotropie artificielle induite par le champ extérieur.

En conclusion, notons que les effets électro-optiques Pockels et Kerr se caractérisent par une haute rapidité d'action, atteignant jusqu'à 10^{-8} s. Après la suppression du champ extérieur, les caractéristiques optiques de la substance ne se rétablissent, en général, que lentement. Cela signifie que la commande électro-optique des caractéristiques du milieu se fait généralement en régime de commutation avec mémoire du type relaxation. Si l'on emploie des matériaux ferroélectriques on peut aussi réaliser une mémoire longue.

Photo-élasticité. On appelle effet photo-élastique l'effet d'apparition d'une anisotropie artificielle (et, comme conséquence, d'une biréfringence) dans les corps solides et les verres sous l'action de contraintes mécaniques.

Supposons qu'un corps isotrope est soumis à une déformation le long d'une certaine direction OZ (on peut envoyer dans cette direction une onde acoustique). Par suite de l'effet photo-élastique, le corps déformé se transforme en un milieu optiquement anisotrope, en un cristal uniaxial à axe optique orienté le long de la direction OZ. Supposons que la lumière se propage perpendiculairement à l'axe des Z. Dans ce cas, on a à l'intérieur du cristal la propagation de deux ondes polarisées rectilignement dont les polarisations sont orientées le long de l'axe des Z (vitesse v_{extra} de l'onde extraordinaire) et perpendiculairement à l'axe des Z (vitesse v_{ord} de l'onde ordinaire).

Les vitesses de ces ondes sont décrites par les expressions

$$v_{\text{extra}} = \frac{c}{n}\left(1 + \frac{n^2 u p_1}{2}\right)^{-1},$$
$$v_{\text{ord}} = \frac{c}{n}\left(1 + \frac{n^2 u p_2}{2}\right)^{-1}, \qquad (4.4.20)$$

où n est l'indice de réfraction du milieu isotrope en l'absence de contraintes mécaniques, u la déformation du milieu dans la direction de l'axe des Z ; p_1 et p_2 sont des paramètres opto-élastiques du milieu. Le déphasage de ces ondes après le parcours L dans le milieu déformé aura pour expression :

$$\Delta\Phi = \omega L\left(\frac{1}{v_{\text{extra}}} - \frac{1}{v_{\text{ord}}}\right) \approx \frac{\pi}{\lambda} n^3 u L (p_2 - p_1). \qquad (4.4.21)$$

Un effet photo-élastique sensible s'observe par exemple dans le quartz fondu, dans les cristaux de niobate de lithium ($LiNbO_3$) et certains autres corps.

Effet magnéto-optique de Faraday. Supposons qu'une onde lumineuse polarisée rectilignement traverse une substance placée dans un champ magnétique extérieur constant **H**. La direction de propagation de l'onde se confond avec la direction du champ. Il s'avère que l'onde observée à la sortie est aussi polarisée rectilignement, mais son plan de polarisation est tourné d'un angle θ par rapport à celui de l'onde initiale :

$$\theta = VLH. \qquad (4.4.22)$$

Dans cette expression, L est la longueur du trajet parcouru par l'onde dans le milieu et V une caractéristique magnéto-optique du milieu appelée constante de Verdet.

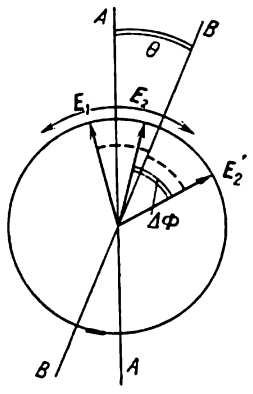


Fig. 4.9

Expliquons l'effet Faraday dans le cadre d'une description classique. Une onde polarisée rectilignement peut être représentée par une superposition de deux ondes dont l'une possède une polarisation circulaire gauche et l'autre une polarisation circulaire droite. La figure 4.9 montre les vecteurs $\mathbf{E}_1$ et $\mathbf{E}_2$ pour un certain instant, en l'absence de champ magnétique, pour l'onde à polarisation gauche et l'onde à polarisation droite respectivement (l'onde se propage perpendiculairement au plan de la figure, d'arrière en avant). On voit aisément que lors de la rotation des vecteurs $\mathbf{E}_1$ et $\mathbf{E}_2$ leur somme $(\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2)$ reste constamment sur la ligne AA ; la superposition de ces ondes donne une onde polarisée rectilignement dans un plan

passant par AA. L'action du champ magnétique a pour effet de rendre différents les indices de réfraction pour les ondes à polarisation gauche et droite (respectivement n_g et n_d). Il en résulte qu'après avoir parcouru un trajet L dans le milieu, les ondes seront déphasées entre elles d'un angle

$$\Delta\Phi = (\omega L/c)\,(n_g - n_d), \tag{4.4.23}$$

et que $n_g - n_d \sim H$. Si maintenant à la sortie du milieu le vecteur de l'onde à polarisation gauche occupe à un certain instant la position correspondant au vecteur $\mathbf{E}_1$ sur la figure 4.9, le vecteur de l'onde à polarisation droite devra prendre, à ce même instant, la position répondant au vecteur $\mathbf{E}_2'$. On conçoit sans peine que lors de la rotation ultérieure des vecteurs $\mathbf{E}_1$ et $\mathbf{E}_2'$ leur somme $\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2'$ restera constamment sur la ligne BB qui est tournée de l'angle $\theta = \Delta\Phi/2$ par rapport à la ligne AA. Cela signifie qu'à la sortie du milieu la superposition de l'onde à polarisation gauche et de l'onde à polarisation droite donnera de nouveau une onde polarisée rectilignement mais ayant un autre plan de polarisation qui passe maintenant par la ligne BB. Suivant (4.4.23), l'angle de rotation du plan de polarisation est égal à

$$\theta = \frac{\Delta\Phi}{2} = \frac{\pi}{\lambda}\,(n_g - n_d)\,L. \tag{4.4.24}$$

Ainsi, l'effet Faraday peut être expliqué par la différence entre les vitesses de propagation des ondes à polarisation gauche et droite, cette différence étant due à l'action d'un champ magnétique sur les propriétés optiques de la substance.

Variation des caractéristiques optiques de la substance sous l'effet de la lumière. Il existe plusieurs effets provoquant une variation des caractéristiques optiques de la substance par suite de son irradiation par la lumière. Indiquons certains de ces effets qui trouvent actuellement des applications dans la pratique.

Effet photochrome. Il consiste en une modification de la couleur ou de la transparence de la substance (verres inorganiques comportant des impuretés spéciales, polymères organiques) sous l'effet de l'irradiation lumineuse dans une gamme de fréquences déterminée, généralement, dans le domaine ultraviolet et de lumière visible « ondes courtes ». Cet effet réalise une mémoire longue. Pour ramener la substance à l'état initial il est nécessaire soit de l'échauffer soit de l'illuminer avec une lumière de fréquence plus basse se trouvant dans le domaine infrarouge du spectre. En règle générale, un matériau photochrome se noircit lorsqu'il est illuminé par une lumière visible et « se blanchit » lorsqu'il est soumis à l'action de la lumière infrarouge. On explique l'effet photochrome par des transitions stimulées par la lumière des électrons optiques qui passent des centres d'impureté d'un certain type aux centres d'impuretés d'un autre type.

Photocristallisation. Cet effet s'observe dans les semi-conducteurs amorphes : une lumière d'intensité suffisamment élevée provoque la cristallisation de la substance qui entraîne nécessairement une modification de l'indice de réfraction et du coefficient de réflexion.

Photoconductivité. C'est un effet qui se manifeste par l'apparition ou par la variation de la conduction de la substance à la suite de son irradiation par la lumière. Il sera étudié en détail dans le § 4.8. Contentons-nous maintenant de rappeler que l'indice de réfraction, le coefficient de réflexion et le coefficient d'extinction de la substance dépendent notamment de la valeur de la conductivité électrique σ [voir par exemple (4.2.6)]. Aussi, la variation de la conductivité de la substance irradiée par la lumière doit-elle s'accompagner d'une variation de ses propriétés optiques.

Changements de phase. L'irradiation par la lumière, si la concentration de la puissance lumineuse dans le faisceau est suffisamment élevée, peut provoquer un échauffement efficace de la substance, qui s'accompagne du passage d'un état physique à un autre présentant des caractéristiques optiques différentes de celles de l'état initial. Indiquons, comme exemples réalisés dans la pratique, les changements de phase ferromagnétique $\rightarrow$ paramagnétique observés lors de l'échauffement, à l'aide d'un faisceau laser, des couches magnétiques (MnBi, EuO et autres), ainsi que les passages de l'état à faible conductibilité à l'état à haute conductibilité (métallique) observés en cas de l'échauffement à l'aide d'un faisceau laser des couches d'oxydes de vanadium (VO, VO_2, V_2O_3, V_2O_5).

Effet de diffusion dynamique de la lumière dans les cristaux liquides. Lorsque les cristaux liquides sont soumis à l'action d'un champ électrique extérieur dont l'intensité est supérieure à une certaine valeur de seuil, on y observe un effet hydrodynamique particulier : les interactions entre le champ extérieur et les charges d'espace qui apparaissent dans la substance ont pour effet de produire des mouvements macroscopiques qui prennent le caractère d'un mouvement turbulent. Il en résulte une brusque augmentation de la diffusion de la lumière par le cristal liquide, la transparence du cristal subit une réduction considérable. Ce phénomène est connu sous le nom de diffusion dynamique de la lumière. C'est ainsi par exemple qu'une couche de cristal liquide ayant une épaisseur de l'ordre de 10 microns seulement, mise sous une tension de 10 V environ, peut affaiblir de plus de 10 fois la lumière qui la traverse. La rapidité d'action de l'effet de diffusion dynamique de la lumière est de l'ordre de 10^{-2} s. Les cristaux liquides sont aussi le siège d'effets électro-optiques.

Les cristaux liquides sont des commutateurs à mémoire du type relaxation : le temps du passage naturel d'un cristal liquide à l'état initial après la suppression du champ atteint 1 s. On peut égale-

ment réaliser un état liquide cristallin à mémoire longue. Le retour forcé d'un tel cristal liquide à l'état de départ est obtenu par l'application, pour une courte durée, d'un champ électrique alternatif à la fréquence de l'ordre de 10 kHz.

Modulation du rayonnement optique. La modulation d'une onde lumineuse consiste en une modification volontaire de certaines de ses caractéristiques (de l'amplitude, de la phase, de la polarisation) par suite de l'action d'un certain signal sur cette onde. Ces modifications des caractéristiques de l'onde portent l'information qui est contenue dans le signal de commande. Le « porteur » du signal de commande est constitué par une substance qui est traversée par une onde lumineuse ou qui réfléchit une onde lumineuse. C'est par suite de l'interaction avec la substance que se produit la variation des caractéristiques de l'onde, c'est-à-dire sa modulation, si bien que c'est le rayonnement optique qui devient le « porteur » du signal.

Une onde lumineuse monochromatique plane qui se propage dans la substance le long de l'axe des z peut être représentée sous la forme

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_\omega \exp\left(-i\omega t + i\frac{\omega}{c}\tilde{n}z\right) = \\ = \mathbf{E}_\omega \exp\left(-\frac{\omega}{c}\, n_1 z\right) \exp\left(i\frac{\omega}{c}\, nz - i\omega t\right). \qquad (4.4.25)$$

On voit donc qu'en commandant les paramètres n et n_1, on peut faire varier respectivement la phase et l'amplitude de l'onde, autrement dit, réaliser une modulation de phase et une modulation d'amplitude. Ainsi la résolution des problèmes de modulation du rayonnement optique qui revêtent une grande importance pratique se trouve étroitement liée à la réalisation des procédés de commande de caractéristiques optiques de la substance.

Dans le domaine optique, la modulation du rayonnement présente deux particularités. Premièrement, la fréquence porteuse est très élevée, de l'ordre de 10^{15} Hz et davantage, ce qui permet, en principe, d'avoir des bandes de modulation extrêmement larges (à l'heure actuelle, on a réalisé des bandes de modulation supérieures à 10^{10} Hz). Deuxièmement, dans le domaine optique on commande non pas le processus oscillatoire comme dans le domaine radioélectrique mais directement le processus ondulatoire : on module non pas un courant à haute fréquence mais l'onde de rayonnement elle-même. Cela rend possible une modulation spatiale du rayonnement étant donné qu'à la différence d'un processus purement oscillatoire, un processus ondulatoire se caractérise non seulement par des variables temporelles mais aussi par des variables spatiales. Si dans le cas d'une modulation ordinaire (temporelle) les paramètres

de l'onde dépendent d'une façon déterminée du temps, dans le cas d'une modulation spatiale ces paramètres sont fonction de deux coordonnées spatiales transversales. Si l'onde se propage le long de l'axe des z par exemple, il convient de considérer la variation de ses paramètres en fonction des coordonnées x et y.

Comparé à un processus oscillatoire, le processus ondulatoire se décrit par un plus grand nombre de paramètres: d'où une plus

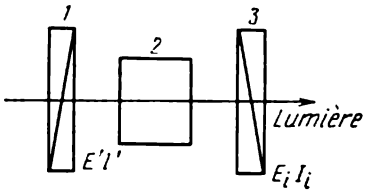


Fig. 4.10

grande variété des procédés de modulation dans le domaine optique. On peut indiquer, en guise d'exemple, la polarisation de l'onde lumineuse.

Voyons comment est réalisée en pratique la modulation en amplitude d'une onde lumineuse, liée au changement de sa polarisation.

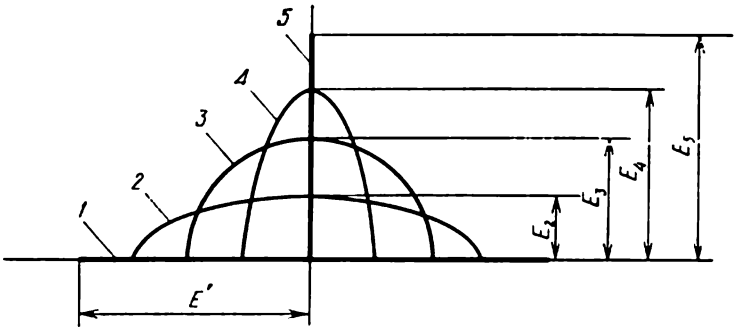


Fig. 4.11

Faisons traverser par l'onde lumineuse le système représenté par la figure 4.10. Dans cette figure, *1* est un polariseur, *2* une substance dont l'interaction avec l'onde fait changer la polarisation (appelons cette substance en abrégé élément convertisseur), *3* un deuxième polariseur jouant le rôle d'analyseur; son plan de polarisation est perpendiculaire à celui du premier polariseur. Désignons par E' et I' l'amplitude et l'intensité de l'onde à la sortie du polariseur et par E_i et I_i l'amplitude et l'intensité de l'onde à la sortie de l'ana-

lyseur, correspondant au i-ième état de l'élément convertisseur. En qualité de ce dernier utilisons un cristal électro-optique par exemple. A l'intérieur du cristal, la lumière se propage sous forme de deux ondes polarisées rectilignement dans deux plans perpendiculaires entre eux et ayant des vitesses différentes. Il en résulte, à la sortie, un déphasage $\Delta\Phi$ entre ces ondes dont la valeur est déterminée par des relations du type (4.4.9), (4.4.18), (4.4.19). Par suite de ce déphasage on obtient à la sortie du cristal une onde présentant une polarisation elliptique dont le caractère dépend de la valeur de $\Delta\Phi$. La figure 4.11 montre cinq positions différentes correspondant à cinq états différents de l'élément convertisseur: 1) $i = 1$; $\Delta\Phi_1 = 0$ (le champ n'est pas appliqué au cristal, il n'y a pas d'onde en aval de l'analyseur; $E_1 = 0$); 2) $i = 2$; $\Delta\Phi_2 = \pi/4$ (l'onde sortant du cristal est polarisée elliptiquement); 3) $i = 3$; $\Delta\Phi_3 = \pi/2$ (l'onde de sortie est polarisée circulairement); 4) $i = 4$; $\Delta\Phi_4 = {}^3/_4\pi$ (l'onde de sortie est polarisée elliptiquement); 5) $i = 5$; $\Delta\Phi_5 = \pi$ (l'onde de sortie est polarisée rectilignement; le plan de polarisation est tourné de $\pi/2$). Toutes ces positions se caractérisent par différentes valeurs de l'intensité lumineuse résultante: $I_2 < I_3 < I_4 < I_5$ et $I_5 = I'$. On peut montrer que l'intensité I_i est liée à l'intensité I' par la relation

$$I_i = I' \sin^2 (\Delta\Phi_i/2). \tag{4.4.26}$$

On voit donc qu'en commandant le déphasage $\Delta\Phi$ on peut réaliser une modulation en amplitude de l'onde lumineuse.

4.5. Description microscopique des caractéristiques optiques de la substance

Modèle de l'électron classique et dispersion de la susceptibilité diélectrique. La dépendance des caractéristiques optiques de la substance envers la fréquence du rayonnement est étudiée dans la théorie de la dispersion de la lumière qui est traitée généralement dans le cadre de la théorie semi-classique qui interprète le rayonnement comme une onde classique et la substance comme un ensemble d'électrons en interaction avec l'onde. Pour une description microscopique de la substance on peut utiliser aussi bien la théorie quantique rigoureuse que le modèle approché de l'électron classique, c'est-à-dire de l'électron dont le mouvement est régi par les lois de la mécanique classique. Bien qu'un tel modèle soit nécessairement borné, on réussit à déterminer, sur sa base, le mode de variation des paramètres optiques en fonction de la fréquence.

Rappelons que pour un milieu isotrope est valable la relation

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 + 4\pi\tilde{\alpha}(\omega). \tag{4.5.1}$$

Aussi suffit-il de déterminer la fonction $\tilde{\alpha}(\omega)$, c'est-à-dire la dispersion de la susceptibilité diélectrique.

Soit n_e le nombre des électrons, par unité de volume, qui interagissent avec l'onde $\mathbf{E}_\omega \exp(-i\omega t)$. De cette interaction, il résulte une polarisation de la substance $\mathbf{P} = \mathbf{P}_\omega \exp(-i\omega t)$. La susceptibilité diélectrique $\tilde{\alpha}(\omega)$ est définie par la relation

$$\mathbf{P}_\omega = \tilde{\alpha}(\omega)\,\mathbf{E}_\omega. \tag{4.5.2}$$

D'un autre côté, la polarisation $\mathbf{P}$, en tant que moment dipolaire électrique d'une unité de volume de la substance, est donnée par

$$\mathbf{P} = n_e \mathbf{d}, \tag{4.5.3}$$

où $\mathbf{d}$ est le moment dipolaire électrique de l'électron, induit par le champ d'onde ($\mathbf{d} = \mathbf{d}_\omega \exp(-i\omega t)$). On a donc

$$\tilde{\alpha}(\omega) = n_e \mathbf{d}_\omega / \mathbf{E}_\omega. \tag{4.5.4}$$

Dans ce qui suit nous considérons, outre $\tilde{\alpha}(\omega)$, la susceptibilité diélectrique rapportée à un seul électron :

$$\tilde{\beta}(\omega) = \tilde{\alpha}(\omega)/n_e = \mathbf{d}_\omega / \mathbf{E}_\omega. \tag{4.5.5}$$

Si e est la charge de l'électron, on a $\mathbf{d} = -e\mathbf{r}$, où $\mathbf{r}$ est le rayon vecteur de l'électron qui doit être déterminé.

Supposons que le mouvement d'un électron lié se décrive par le modèle classique de Thomson, c'est-à-dire par l'équation classique d'un oscillateur harmonique ayant une pulsation propre ω_0, un coefficient d'amortissement γ et une force décrivant l'interaction entre l'électron et l'onde $-e\mathbf{E}_\omega \exp(-i\omega t)$:

$$\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r} + \omega_0^2 \mathbf{r} + \gamma \frac{d}{dt}\mathbf{r} = -\frac{e}{m}\mathbf{E}_\omega \exp(-i\omega t). \tag{4.5.6}$$

Observons que le paramètre $1/\omega_0$ décrit la période de mouvement de l'électron lié et le paramètre γ les divers processus qui entraînent l'amortissement de l'onde lumineuse dans la substance. L'équation (4.5.6) a pour solution

$$\mathbf{r} = -\frac{e}{m}\mathbf{E}_\omega \frac{\exp(-i\omega t)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}. \tag{4.5.7}$$

En portant (4.5.7) dans (4.5.5), on trouve

$$\tilde{\beta}(\omega) = \frac{e^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\gamma}. \tag{4.5.8}$$

En introduisant les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité diélectrique (respectivement $\beta(\omega)$ et $\beta_1(\omega)$) et en utilisant

4.5.8), écrivons

$$\beta(\omega) = \frac{e^2}{m}(\omega_0^2 - \omega^2)/[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2], \tag{4.5.9}$$

$$\beta_1(\omega) = \frac{e^2}{m}\omega\gamma/[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2]. \tag{4.5.10}$$

Les courbes représentatives de $\beta(\omega)$ et $\beta_1(\omega)$ sont données sur la figure 4.12.

Dans le domaine des fréquences

$$\omega_0 - \gamma/2 \leqslant \omega \leqslant \omega_0 + \gamma/2 \tag{4.5.11}$$

la partie réelle de la susceptibilité diélectrique et, par voie de conséquence, la partie réelle de l'indice de réfraction diminuent lorsque

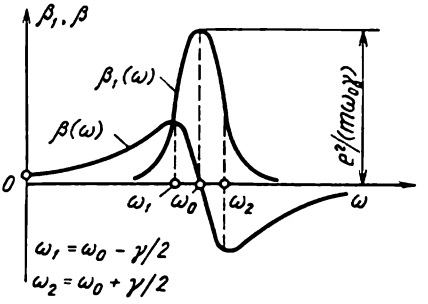


Fig. 4.12

la fréquence augmente. Le domaine (4.5.11) est appelé domaine de la dispersion anormale. Dans les limites de ce domaine, la substance se caractérise par le maximum d'extinction (le minimum de transparence).

Pour $\omega \gg \omega_0$ l'expression (4.5.9) conduit au résultat

$$\beta(\omega) \approx -e^2/m\omega^2 \tag{4.5.12}$$

d'où découle immédiatement la relation (4.2.45).

S'il y a des groupes d'électrons de fréquences caractéristiques différentes (n_i électrons sont caractérisés par la pulsation ω_i), on obtient, en utilisant (4.5.5) et (4.5.8),

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{e^2}{m}\sum_i \frac{n_i}{(\omega_i^2 - \omega^2) - i\omega\gamma}. \tag{4.5.13}$$

Dans le cas des métaux, il convient de poser $\omega_0 = 0$ dans (4.5.6). Alors, au lieu de (4.5.8), on aura

$$\tilde{\beta}(\omega) = \frac{e^2}{m}(-\omega^2 - i\omega\gamma)^{-1} \tag{4.5.14}$$

et, par conséquent,

$$\beta(\omega) = -\frac{e^2}{m}(\omega^2+\gamma^2)^{-1}, \tag{4.5.15}$$

$$\beta_1(\omega) = \frac{e^2\gamma}{m\omega}(\omega^2+\gamma^2)^{-1}. \tag{4.5.16}$$

Champ local et prise en compte de la polarisation du milieu. Dans les expressions données plus haut on n'a pas tenu compte de l'interaction entre les électrons. Une telle manière de procéder peut être justifiée quand on a affaire à des gaz raréfiés mais ne peut pas être appliquée à l'étude des milieux denses.

Soit $\mathbf{E}_l$ un champ local qui agit sur les électrons en un point donné du milieu et induit un moment dipolaire

$$\mathbf{P} = \tilde{\alpha}\mathbf{E}_l. \tag{4.5.17}$$

Pour un milieu dense on a

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \mathbf{E}_1, \tag{4.5.18}$$

où $\mathbf{E}$ est le champ d'onde et $\mathbf{E}_1$ le champ produit au point considéré grâce à la polarisation du milieu environnant; ce champ « tient compte » de l'interaction des électrons l'un avec l'autre. Par l'électrostatique on sait que

$$\mathbf{E}_1 = 4\pi\mathbf{P}/3. \tag{4.5.19}$$

Ainsi donc,

$$\mathbf{P} = \tilde{\alpha}(\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}/3) \tag{4.5.20}$$

ou

$$\frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}} = \tilde{\alpha}\left(1 + \frac{4\pi}{3}\frac{\mathbf{P}}{\mathbf{E}}\right). \tag{4.5.21}$$

En introduisant $\mathbf{P}/\mathbf{E} = (\tilde{\varepsilon} - 1)/4\pi$ dans (4.5.21), on obtient

$$(\tilde{\varepsilon} - 1)/(\tilde{\varepsilon} + 2) = 4\pi\tilde{\alpha}/3. \tag{4.5.22}$$

Ainsi, au lieu de la relation

$$\tilde{\varepsilon} - 1 = \frac{4\pi e^2}{m}\sum_i \frac{n_i}{(\omega_i^2 - \omega^2) - i\omega\gamma}, \tag{4.5.23}$$

valable pour les gaz raréfiés, il est nécessaire dans le cas d'un milieu dense, d'appliquer la relation

$$\frac{\tilde{\varepsilon} - 1}{\tilde{\varepsilon} + 2} = \frac{4\pi e^2}{3m}\sum_i \frac{n_i}{(\omega_i^2 - \omega^2) - i\omega\gamma}. \tag{4.5.24}$$

Cette relation est connue sous le nom de formule de Lorentz-Lorenz.

Modèle de l'électron classique et effet magnéto-optique de Faraday. Plaçons la substance dans un champ magnétique constant extérieur $\mathbf{H}_1$. Soit une onde lumineuse monochromatique $\mathbf{E}$ se propageant le long de la direction de ce champ. En négligeant la dissipation de l'énergie dans le milieu, représentons l'équation du mouvement de l'électron-oscillateur classique sous la forme suivante [cf. la relation (4.5.6)] :

$$\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}+\omega_0^2\mathbf{r}=-\frac{e}{m}\left[\mathbf{E}+\frac{1}{c}\left(\frac{d\mathbf{r}}{dt}\times\mathbf{H}_1\right)\right]. \qquad (4.5.25)$$

Dirigeons l'axe des z le long du vecteur $\mathbf{H}_1$; alors les vecteurs $\mathbf{E}$, $\mathbf{r}$, $\frac{d\mathbf{r}}{dt}$, $\frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2}$ seront situés dans le plan (xy). Dans ce cas, au lieu de (4.5.25), on peut considérer les deux équations scalaires suivantes :

$$\left.\begin{aligned}\frac{d^2x}{dt^2}+\frac{e}{mc}\frac{dy}{dt}H_1+\omega_0^2x&=-\frac{e}{m}E_x,\\ \frac{d^2y}{dt^2}-\frac{e}{mc}\frac{dx}{dt}H_1+\omega_0^2y&=-\frac{e}{m}E_y.\end{aligned}\right\} \qquad (4.5.26)$$

Transformons les équations (4.5.26) en une équation complexe

$$\frac{d^2}{dt^2}(x+iy)+i\frac{eH_1}{mc}\frac{d}{dt}(x+iy)+\omega_0^2(x+iy)=-\frac{e}{m}(E_x+iE_y). \qquad (4.5.27)$$

Supposons qu'au sein du milieu se propagent deux ondes polarisées circulairement : a) une onde à rotation droite : $E_x = E_\omega \cos(\omega t)$, $E_y = E_\omega \sin(\omega t)$ et, par conséquent, $E_x + iE_y = E_\omega \exp(i\omega t)$; b) une onde à rotation gauche : $E_x = E_\omega \cos(\omega t)$, $E_y = -E_\omega \sin(\omega t)$ et, par conséquent, $E_x + iE_y = E_\omega \exp(-i\omega t)$. On a respectivement pour la polarisation droite $x + iy = r_\omega \exp(i\omega t)$ et pour la polarisation gauche $x + iy = r_\omega \exp(-i\omega t)$. Cela signifie que les solutions de l'équation (4.5.27) comportant un facteur temporel $\exp(i\omega t)$ doivent correspondre à l'onde possédant une polarisation circulaire droite et les solutions avec le facteur $\exp(-i\omega t)$ à l'onde présentant une polarisation circulaire gauche. Il n'est pas difficile de s'assurer que ces solutions se présentent sous la forme

$$\left.\begin{aligned}r_\omega \exp(i\omega t)&=\frac{-(e/m)E_\omega \exp(i\omega t)}{(\omega_0^2-\omega^2)-e\omega H_1/mc},\\ r_\omega \exp(-i\omega t)&=\frac{-(e/m)E_\omega \exp(-i\omega t)}{(\omega_0^2-\omega^2)+e\omega H_1/mc}.\end{aligned}\right\} \qquad (4.5.28)$$

Suivant la relation (4.5.4) on a

$$\tilde{\alpha}_d=\frac{n_e e^2}{m}\left[(\omega_0^2-\omega^2)-\frac{e\omega}{mc}H_1\right]^{-1} \qquad (4.5.29)$$

pour l'onde à polarisation droite et

$$\tilde{\alpha}_g = \frac{n_e e^2}{m}\left[(\omega_0^2 - \omega^2) + \frac{e\omega}{mc} H_1\right]^{-1} \tag{4.5.30}$$

pour l'onde à polarisation gauche.

En passant des susceptibilités diélectriques aux indices de réfraction, écrivons

$$n^2_{\binom{d}{g}} = 1 + \frac{4\pi n_e e^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) \mp e\omega H_1/mc}. \tag{4.5.31}$$

En utilisant (4.5.31) et (4.4.24) et en tenant compte de la petitesse du terme $e\omega H_1/mc$, on obtient, en définitive, l'expression suivante pour l'angle de rotation du plan de polarisation de l'onde lumineuse :

$$\theta = \omega (n_g - n_d) L/2c \approx 2\pi n_e e^3 L H_1 \omega^2 / (\omega_0^2 - \omega^2)^2 m^2 c^2. \tag{4.5.32}$$

Ainsi, le modèle de l'électron classique permet d'exprimer la constante V de Verdet de la substance en fonction des paramètres n_e et ω_0 et de déterminer la dispersion de cette constante. En partant de (4.5.32), on trouve

$$V = \frac{2\pi n_e e^3 \omega^2}{m^2 c^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2}. \tag{4.5.33}$$

Généralisation de la formule de dispersion au cas où l'électron est considéré au point de vue quantique ; force d'oscillateur. En utilisant (4.5.23), on obtient pour les gaz dans un domaine éloigné du domaine d'absorption la formule de dispersion classique

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \frac{n_i}{\omega_i^2 - \omega^2}. \tag{4.5.34}$$

Si l'on passe du modèle de l'électron-oscillateur classique à une description quantique de l'électron lié, la formule classique (4.5.34) change en formule de dispersion quantique

$$n^2 = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \sum_k \frac{n_i f_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega^2}. \tag{4.5.35}$$

Par son aspect extérieur, la formule (4.5.35) n'est guère différente de (4.5.34). C'est la raison pour laquelle le modèle classique permet une évaluation correcte de la variation des caractéristiques optiques en fonction de la fréquence. Pourtant, le sens physique des paramètres intervenant dans la formule change de façon notable. Dans la formule (4.5.35)

$$\omega_{ik} = (E_k - E_i)/\hbar \tag{4.5.36}$$

est la fréquence correspondant à la transition de l'électron du niveau E_i au niveau E_k, n_i le nombre d'électrons au niveau E_i. Si dans (4.5.34)

les valeurs de ω_i sont toujours positives (en tant que fréquences propres des oscillateurs harmoniques), dans (4.5.35) sont possibles aussi bien $\omega_{ik} > 0$ (si $E_k > E_i$) que $\omega_{ik} < 0$ (si $E_k < E_i$).

Toutefois, la différence principale entre (4.5.35) et (4.5.34) tient à l'apparition du paramètre f_{ik} qu'on appelle force d'oscillateur. Remarquons que pour mettre la théorie en accord avec les résultats expérimentaux, on a dû introduire, même dans la formule classique (4.5.34), au lieu de n_i la quantité $n_i f_i$, où f_i étaient des constantes empiriques. C'est alors qu'on a introduit le terme de « force d'oscillateur » parce que le paramètre f_i indiquait en fait le nombre de fois dont il fallait augmenter le nombre « réel » d'oscillateurs du i-ième type pour obtenir un bon accord de la théorie avec l'expérience. Tout se passait comme si des électrons-oscillateurs différents participaient avec une intensité différente, autrement dit avec une « force » différente, à la production du moment dipolaire induit.

La théorie quantique a donné une explication du paramètre f_{ik} ; on a réussi à l'exprimer par les caractéristiques atomiques du milieu. Certes, on a dû abandonner le modèle de l'oscillateur, mais le terme « force d'oscillateur » a été conservé. Pour le paramètre f_{ik} on a la relation

$$f_{ik} = \frac{m}{\pi e^2} \hbar \omega_{ik} B_{ik}, \tag{4.5.37}$$

où B_{ik} est le coefficient d'Einstein de transition stimulée $i \to k$. Si $E_i < E_k$, il s'agit d'une absorption de rayonnement et si, au contraire, $E_i > E_k$, on est en présence d'une émission stimulée. En posant $g_i = g_k$, on peut conclure, en vertu de (2.1.6) et (4.5.36), que

$$f_{ik} = -f_{ki} \tag{4.5.38}$$

(puisque $B_{ik} = B_{ki}$ et $\omega_{ik} = -\omega_{ki}$).

Le résultat (4.5.37) peut être obtenu sans difficulté si l'on se rappelle que dans la théorie classique la puissance N absorbée par les oscillateurs s'exprime par la relation $W = \pi e^2 \rho N/m$. En supposant que l'absorption de rayonnement se produit dans la transition $i \to k$, représentons la puissance absorbée suivant (2.1.14) sous la forme $W = n_i B_{ik} \rho h \omega_{ik}$. En égalant ces deux expressions de W et en désignant, conformément aux remarques faites plus haut sur le sens du terme « force d'oscillateur », la quantité N par $n_i f_{ik}$, on obtient la relation (4.5.37).

Ainsi, la formule de dispersion quantique peut être mise sous la forme

$$n^2 = 1 + 4 \sum_i \sum_k \frac{n_i \hbar \omega_{ik} B_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega^2}. \tag{4.5.39}$$

A l'approximation dipolaire, l'expression (4.5.39) prend, conformément à (2.1.8) et (2.5.28), la forme suivante :

$$n^2 = 1 + \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \sum_k \frac{n_i \omega_{ik} \, | \mathbf{d}_{ik} |^2}{\omega_{ik}^2 - \omega^2}. \tag{4.5.40}$$

Rappelons que $\mathbf{d}_{ik}$ est l'élément de matrice du moment électrique dipolaire de l'électron ; son calcul exige que l'on connaisse les fonctions d'onde de l'électron dans les états d'énergies E_i et E_k.

En généralisant le résultat (4.5.40) pour tenir compte des facteurs qui sont responsables de la dissipation de l'énergie lumineuse dans le milieu (à cet effet, introduisons les paramètres γ_{ik}), nous obtenons pour la susceptibilité diélectrique complexe l'expression suivante :

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{1}{2\hbar} \sum_i \sum_k \frac{n_i \omega_{ik} \, | \mathbf{d}_{ik} |^2}{(\omega_{ik}^2 - \omega^2) - i\omega\gamma_{ik}}. \tag{4.5.41}$$

Théorie quantique de la diffusion de la lumière et dispersion de la susceptibilité diélectrique. Lorsqu'on est loin de l'absorption (lorsque $\gamma_{ik} = 0$), la dispersion de la susceptibilité diélectrique est décrite par la théorie quantique de la diffusion cohérente de la lumière. Cela signifie que la partie réelle $\alpha(\omega)$ de la susceptibilité diélectrique peut se calculer à l'aide des relations obtenues au § 2.6.

Utilisons la relation (2.6.22). En l'appliquant à la diffusion cohérente, posons $\psi_1 = \psi_2$, $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 \equiv \hbar\omega$; de plus, supposons que le moment dipolaire induit par la lumière est orienté le long de la direction de polarisation de l'onde $\mathbf{d}_1 = \mathbf{d}_2 = d$. On obtient finalement pour la diffusion spontanée de la lumière ($N_2 = 0$)

$$d\sigma = \frac{4\omega^4}{\hbar^2 c^4} \left(\sum_k \frac{\omega_{1k} \, | \mathbf{d}_{1k} |^2}{\omega_{1k}^2 - \omega^2} \right)^2 d\Omega, \tag{4.5.42}$$

où $\omega_{1k} = (E_k - E_1)\,\hbar$.

La comparaison de l'expression (4.5.42) avec le résultat classique

$$d\sigma/d\Omega \sim \omega^4 d^2/I_0 \sim \omega^4 \alpha^2 \tag{4.5.43}$$

donne

$$\alpha \sim \frac{1}{\hbar} \sum_k \frac{\omega_{1k} \, | \mathbf{d}_{1k} |^2}{\omega_{1k}^2 - \omega^2}. \tag{4.5.44}$$

Le résultat (4.5.44) est en plein accord avec (4.5.40) si l'on tient compte du fait que pour obtenir la relation (2.6.22) on partait d'un état initial déterminé de l'électron (c'est pourquoi dans (4.5.40) il convient de poser $n_1 = 1$, $n_i = 0$ pour $i = 2, 3, \ldots$).

La théorie quantique de la diffusion permet de faire la remarque suivante au sujet des expressions (4.5.35), (4.5.39) à (4.5.41). Dans ces expressions, l'indice k fixe les états intermédiaires (virtuels)

d'un électron lié alors que l'indice i se rapporte aux états réels (avec les nombres d'occupation n_i). Le processus d'interaction entre une onde monochromatique de pulsation ω et les électrons liés représente un ensemble d'événements élémentaires à deux photons dont chacun comporte l'émission et l'absorption d'un photon virtuel d'une certaine énergie $\hbar\omega_{ik}$. Il est évident que l'état de la substance (les nombres d'occupation n_i) ne subit aucun changement par suite de la dispersion de l'onde lumineuse.

A ce propos il convient de souligner une fois de plus la différence qui existe entre la diffusion cohérente (diffusion de Rayleigh) et la diffusion Raman de la lumière. L'état de la substance diffusante reste inchangé dans le premier cas et change dans le second cas. C'est justement la diffusion cohérente qui est liée à la dispersion de la lumière. On sait que la diffusion cohérente a un analogue classique, ce qui permet de développer une théorie classique satisfaisante de la dispersion de la lumière. Quant à la diffusion Raman, elle doit être considérée comme un effet quantique qui n'a point d'analogue en théorie classique.

4.6. Spectres de la substance. Luminescence

Spectres des atomes. Chaque atome a un spectre de raies déterminé qui reflète la structure de ses niveaux énergétiques. Pour pouvoir passer du tableau des termes atomiques à celui des raies spectrales de fréquences émises par l'atome il est nécessaire de tenir compte des règles de sélection qui déterminent les transitions et les termes entre lesquels ces transitions sont possibles. Au § 2.5 (*Tableau 2*) nous avons considéré les règles de sélection pour le cas particulier où les transitions entre les termes atomiques pouvaient être ramenées à des transitions à un seul électron. Le *Tableau 5* donne des règles

Tableau 5

Type de transition	ΔJ	Parité	ΔL	ΔS
Dipolaire électrique	0, ± 1 ($0 \leftarrow/\rightarrow 0$)	Changée	0, ± 1	0
Dipolaire magnétique	0, ± 1 ($0 \leftarrow/\rightarrow 0$)	Inchangée	0, ± 1	0
Quadrupolaire électrique	0, ± 1, ± 2 ($0 \leftarrow/\rightarrow 0$) ($^1/_2 \leftarrow/\rightarrow {}^1/_2$) ($0 \leftarrow/\rightarrow 1$)	Inchangée	0, ± 1, ± 2	0

de sélection plus générales applicables non aux états d'un électron isolé mais à des termes atomiques (la colonne de ΔJ indique entre

parenthèses les transitions auxquelles la règle de sélection donnée ne s'étend pas; ces transitions sont interdites).

En rapport avec ce tableau il est nécessaire de préciser la notion de parité du terme. Un terme est dit pair si la somme des nombres quantiques l des électrons constituant la configuration correspondant à ce terme est un nombre pair. Dans le cas contraire, le terme est dit impair. En cas de changement de signe des coordonnées spatiales, la fonction d'onde d'un terme impair change de signe alors que celle d'un terme pair reste inchangée. Conformément au tableau considéré, dans les transitions dipolaires électriques les termes pairs ne sont combinés qu'avec les termes impairs et inversement, tandis que dans les transitions dipolaires magnétiques et dans les transitions quadrupolaires électriques, les termes à combiner doivent avoir la même parité.

Dans des spectres atomiques relativement simples, les règles de sélection conditionnent la formation de lignes en plusieurs séries distinctes: une série principale (transitions $P \to S$); une première série auxiliaire ou diffuse (transitions $D \to P$); une deuxième série auxiliaire ou brusque (transitions $S \to P$), etc. Les spectres les plus simples sont observés pour les atomes qui se caractérisent par des transitions à un seul électron (hydrogène, ions hydrogénoïdes, métaux alcalins). Les plus complexes sont les spectres des atomes à couches internes incomplètes; le nombre de raies qui les composent s'élève à plusieurs dizaines de milliers.

L'intensité d'une raie spectrale est proportionnelle à la probabilité de la transition correspondante. Soit par exemple une raie spectrale correspondant à une transition $i \to k$. Désignons par w_{ik} la probabilité de cette transition par unité de temps; par $E_i - E_k$ la différence des énergies des états initial et final et par N_i le nombre d'atomes dans l'état initial. Avec ces notations, l'intensité de la raie spectrale considérée a pour expression

$$I_{i\to k} = N_i w_{ik} \, | E_i - E_k |. \tag{4.6.1}$$

Les probabilités de transitions de divers types ont été comparées au § 2.5. En utilisant les évaluations (2.5.54) et (2.5.55), on peut conclure que les raies spectrales les plus intenses sont celles qui correspondent aux transitions dipolaires électriques. En étudiant le spectre d'un atome on ne considère généralement que ces raies.

Spectres des molécules. On distingue les spectres moléculaires d'absorption, d'émission et de diffusion Raman. Les spectres des molécules représentent un ensemble de bandes (spectres de bandes) comportant des raies serrées. La structure des spectres moléculaires, plus complexe que celle des spectres atomiques, reflète un caractère plus complexe de la structure des niveaux énergétiques de la molécule (voir § 3.1). Les transitions entre les divers niveaux des molécules (électroniques, vibrationnels, rotationnels) donnent des spectres de bandes électroniques dans le domaine visible et le domaine

ultraviolet, des spectres de bandes de vibration dans l'infrarouge proche et des spectres de raies de rotation dans l'infrarouge lointain. Remarquons qu'en général, le spectre moléculaire se complique lorsque le nombre d'atomes dans la molécule augmente.

Indiquons les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques dans le cas des molécules biatomiques: pour les termes électroniques: $\Delta\Lambda = 0, \pm 1$; $\Delta S = 0$; pour les niveaux vibrationnels: $\Delta v = \pm 1$; pour les niveaux rotationnels: $\Delta j = 0, \pm 1$ (dans le cas de la diffusion Raman: $\Delta j = 0, \pm 1, \pm 2$). De plus, il est nécessaire de tenir compte de la parité des états qui se combinent entre eux. C'est ainsi que les niveaux rotationnels positifs ne se combinent qu'avec des niveaux négatifs et vice versa (un niveau de rotation est dit positif si la fonction d'onde de la molécule ne change pas de signe par suite de l'opération d'inversion). Pour des noyaux ayant la même charge, les termes électroniques pairs ne se combinent qu'avec des termes impairs et vice versa (un terme est dit pair si la fonction d'onde électronique ne change pas de signe par suite de l'opération d'inversion).

En partant de (3.1.9) et (3.1.10), représentons

$$E'_r - E''_r = \Delta E'_r j'(j'+1) - \Delta E''_r j''(j''+1). \qquad (4.6.2)$$

Pour $\Delta j = j' - j''$ donné on obtient de (4.6.2) un ensemble de raies spectrales correspondant aux différentes valeurs de j' et j''. Pour $\Delta j = 0$, cet ensemble forme une branche dite branche Q; pour $\Delta j = +1$ une branche R et pour $\Delta j = -1$ une branche P. Pour une émission dipolaire, conformément aux règles de sélection d'après le nombre j, on observe généralement trois branches (Q, R, P).

Spectres des cristaux. Pour les cristaux, on distingue les spectres de luminescence (d'émission), d'absorption, de réflexion et de diffusion. Les états énergétiques d'un cristal se divisent avant tout en états électroniques et en états phononiques (voir §§ 3.4, 3.5); de ce fait, on distingue les spectres électroniques et les spectres phononiques.

Les spectres électroniques sont conditionnés par les transitions entre bandes, les transitions excitoniques, les transitions entre les niveaux des atomes d'impuretés et des diverses imperfections locales du réseau cristallin, ces transitions étant possibles tant entre les niveaux qu'entre une bande et un niveau. Tout comme pour les transitions excitoniques (voir § 3.5), on distingue dans le cas des passages à travers la bande interdite les transitions directes (ne faisant pas intervenir les phonons) et les transitions indirectes (faisant intervenir les phonons). Les transitions bande à bande, directes et indirectes, seront étudiées en détail au § 4.8.

Les transitions entre bandes déterminent la bande de l'absorption principale (propre) qui a une largeur de l'ordre de plusieurs électrons-volts et constitue la principale caractéristique spectrosco-

pique du cristal. Dans le domaine des fréquences relativement peu élevées, cette bande est assez nettement délimitée; c'est ce qu'on appelle la limite ou discontinuité d'absorption principale déterminée par la largeur de la bande interdite. La structure du spectre au voisinage de la limite de la bande peut être notablement influencée par les transitions bande à bande indirectes (voir à ce propos fig. 4.13). Dans la direction des ondes plus longues, à partir de la limite de bande, un cristal pur (sans impureté) est transparent jusqu'au domaine d'absorption infrarouge, qui est lié aux vibrations du réseau; c'est pourquoi la position de cette limite de bande détermine la couleur du cristal. A l'intérieur de la bande, le spectre est continu et présente de larges maximums; sa complexité doit être imputée à la structure complexe des bandes d'énergie du cristal; c'est ainsi par exemple que les maximums dans la bande d'absorption principale peuvent correspondre à des transitions directes entre les différentes sous-bandes en des points déterminés de l'espace q.

Les transitions excitoniques se manifestent principalement au voisinage de la limite de la bande principale, où peuvent s'observer des bandes d'absorption complémentaires de petite largeur et des pics, dits excitoniques, dans le spectre d'absorption dû aux transitions entre bandes. Une transition excitonique directe se produit sans mettre en jeu un phonon de sorte que l'exciton apparaît avec une impulsion très petite; on constate dans ce cas l'apparition d'une bande spectrale assez étroite. Dans une transition excitonique indirecte, la participation du phonon conduit à l'excitation de l'exciton avec une impulsion suffisamment arbitraire; il en résulte que le spectre de l'absorption excitonique devient continu.

Les transitions électroniques dans des centres locaux s'accompagnent habituellement de transitions vibrationnelles. L'aspect d'une bande de vibration de l'électron dépend du degré d'interaction entre les états électroniques initial et final du centre et le réseau cristallin. Il peut en résulter soit des bandes d'absorption et d'émission larges (de l'ordre de 0,1 eV), soit une série de raies spectrales relativement étroites. La première situation répond à une interaction forte entre le centre et le réseau et la deuxième situation à leur interaction faible. Dans le cas d'une interaction très faible, le centre local peut être considéré, en première approximation, indépendamment du réseau cristallin; alors, à une transition correspond une seule raie spectrale d'origine purement électronique.

Ainsi, l'adjonction de différentes impuretés dans le cristal peut provoquer l'apparition, dans le domaine de transparence, de larges bandes d'absorption électroniques et de vibration, d'ensembles de raies spectrales (séries électroniques et de vibration), de raies spectrales distinctes.

Les impuretés (et, en général, les imperfections locales) non seulement donnent leur spectre propre, elles influent aussi sur le

spectre déterminé par la dynamique atomique du réseau principal. C'est ainsi par exemple qu'une concentration élevée de défauts peut entraîner un étalement et un déplacement de la limite de la bande principale d'absorption du cristal.

Ions à couches internes incomplètes. Les cristaux contenant, comme impuretés, des ions à couches internes incomplètes (nous voulons dire les couches *3d* et *4d* des métaux de transition, les couches *4f* des terres rares et les couches *5f* des éléments transuraniens) ont des spectres spécifiques. Dans ces ions (surtout lorsqu'ils sont trivalents), la couche externe complète constitue une sorte d'écran qui protège assez bien l'électron optique contre son interaction avec le réseau cristallin de sorte qu'il se réalise (surtout aux basses températures) un système de raies spectrales électroniques relativement étroites qui ressemble aux raies spectrales des atomes dans un gaz. Ce système de raies est dû aux transitions que les électrons disposés sur la couche incomplète effectuent entre les niveaux de la configuration donnée. L'influence du réseau cristallin se manifeste dans ce cas sous deux rapports: premièrement, on observe une décomposition des niveaux des ions due à la levée de la dégénérescence dans le champ du cristal (effet Stark); deuxièmement, les transitions dipolaires entre les niveaux d'un même nombre quantique orbital (par exemple, les transitions $4f \rightarrow 4f$) qui étaient interdites pour les ions libres deviennent maintenant permises. Le système de raies spectrales observé varie avec la variation de la concentration en ions d'impureté, mais il se conserve même dans le cas où ces ions ne sont plus une impureté mais l'une des composantes du réseau cristallin.

Les cristaux et les verres contenant des impuretés sous forme d'ions à couches internes incomplètes sont utilisés comme milieux actifs dans les lasers à solide. Ces ions jouent le rôle de centres actifs. Indiquons quelques exemples.

1) Monocristal d'alumine pourvue d'un dopage en ions chrome (Al_2O_3: Cr^{3+}) connu sous le nom de rubis. On utilise généralement un monocristal de rubis rose avec 0,05 % environ de chrome. Dans le spectre d'absorption du rubis on utilise deux bandes larges d'environ 0,1 micron et ayant leurs centres près de 0,41 et 0,56 micron sur l'échelle des longueurs d'onde. Dans le spectre de luminescence du rubis, on utilise deux raies qui correspondent, à température ordinaire, aux longueurs d'onde de 0,693 et 0,694 micron; la largeur de ces raies est d'environ 10^{-3} micron (à 300 K). Lorsque la température baisse, la largeur des raies diminue considérablement; à 100 K par exemple elle est inférieure à 10^{-4} micron.

2) Cristal de tungstate de calcium pourvu d'un dopage en ions néodyme ($CaWO_4$: Nd^{3+}). La raie d'absorption la plus intense (la transition $4f \rightarrow 4f$) est large d'environ 0,02 micron et est observée sur

une longueur d'onde de 0,58 micron. Dans le spectre de luminescence (voir fig. 4.14), le rôle principal revient à la raie de 1,065 micron dont la largeur est, à la temprétarure de l'azote liquide, de l'ordre de 10^{-3} micron.

3) Cristal de grenat d'yttrium-aluminium pourvu d'un dopage en ions néodyme ($Y_3Al_5O_{12}$: Nd^{3+}). La raie la plus intense dans le spectre de luminescence correspond à une longueur d'onde de 1,065 micron ; la largeur de la raie, à température ordinaire, est de l'ordre de 10^{-4} micron.

Effets de température. L'influence de la température sur les spectres des cristaux est illustrée par les figures 4.13 et 4.14. La figure 4.13 représente la limite de la bande d'absorption principale dans le germanium à la température de 300 K (courbe *1*) et de 77 K (courbe *2*). L'allure de ces courbes dans la partie « ondes longues » est déterminée par les transitions indirectes entre bandes (l'allure

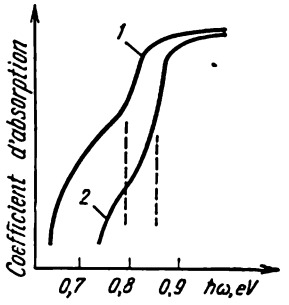


Fig. 4.13

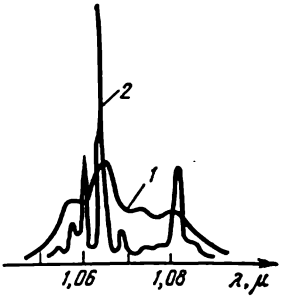


Fig. 4.14

que les courbes auraient en présence de transitions directes seulement est tracée en traits interrompus). L'examen de cette figure montre que lorsque la température s'élève, on constate : premièrement, un déplacement de la limite de la bande vers le domaine des ondes plus longues, ce qui est lié à une réduction de la largeur de la bande interdite du germanium et, deuxièmement, une modification structurale du spectre au voisinage de la limite de la bande, ce qui est lié à l'augmentation de la contribution des transitions indirectes entre bandes. Le premier effet s'explique par la variation des paramètres du réseau cristallin (la dilatation thermique du cristal) et le deuxième par l'augmentation de la population des états phononiques avec l'élévation de la température.

La variation de la largeur de la bande interdite en fonction de la température se décrit pour plusieurs semi-conducteurs par la formule empirique suivante :

$$\Delta E(T) = \Delta E_0 - \alpha T^2/(T + \beta), \qquad (4.6.3)$$

où ΔE_0 est la largeur de la bande interdite à 0 K, α et β sont des constantes; dans la plupart des cas $\alpha > 0$.

Le nombre de phonons dans le cristal est déterminé en fonction de la température par la relation

$$N_{\text{ph}} = \int_0^{\omega_{\max}} g(\omega)\,[\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1}\,d\omega. \tag{4.6.4}$$

L'aspect de cette relation et le sens physique des symboles qu'elle fait intervenir sont faciles à comprendre si l'on se réfère aux expressions (3.3.18) et (3.5.8). En considérant la dynamique du réseau cristallin dans le cadre du modèle de Debaye et en utilisant, à ce propos, pour $g(\omega)$ le résultat (3.3.21) récrivons (4.6.4) sous la forme

$$N_{\text{ph}} = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2\,d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \tag{4.6.5}$$

En introduisant une variable sans dimension $x = \hbar\omega/kT$, on déduit de (4.6.5)

$$N_{\text{ph}} = 9N \left(\frac{kT}{\hbar\omega_D}\right)^3 \int_0^{\hbar\omega_D/kT} \frac{x^2\,dx}{e^x - 1}. \tag{4.6.6}$$

Cette dernière relation montre que dans le domaine des basses températures (lorsque $\hbar\omega_D \gg kT$), le nombre de phonons dans le cristal augmente avec la température suivant une loi cubique.

La figure 4.14 représente le spectre de luminescence d'un cristal de $CaWO_4$: Nd^{3+} pour deux températures: 300 K (courbe *1*) et 77 K (courbe *2*). Aux basses températures, l'effet de « blindage » de l'électron optique de l'ion Nd^{3+}, que nous avons mentionné plus haut, se manifeste plus sensiblement, ce qui provoque une réduction considérable de la largeur des raies spectrales ainsi que l'apparition de nouvelles raies dans le spectre. La figure montre bien la variation du spectre de luminescence en fonction de la température.

L'intensité d'une raie spectrale est proportionnelle à la population de l'état initial [voir (4.6.1)]. Lorsque la température varie, la population des états phononiques et, dans les semi-conducteurs, celle des états électroniques varient considérablement. La variation des populations des états est l'un des effets de température les plus importants, surtout dans les semi-conducteurs.

Parmi les autres effets dus à la température signalons encore deux effets. Premièrement, la variation en fonction de la température de la largeur de la bande interdite influe sur la position des niveaux locaux (d'impureté et excitoniques) se trouvant dans cette bande. Il en résulte le déplacement de la position de certaines raies spectrales. Deuxièmement, la température exerce une influence considérable

sur la largeur de la raie spectrale dans le cas où l'élargissement est dû à l'effet Doppler; dans ce cas, la largeur de raie est proportionnelle à $\sqrt{T}$ (voir § 4.7).

Influence d'un champ électrique extérieur sur les spectres des cristaux. Signalons certains effets qui se manifestent dans un champ électrique extérieur.

1. L'application d'un champ électrique peut conduire à l'ionisation des impuretés. Les impuretés ionisées provoquent une distorsion des bandes, ce qui est lié à l'apparition de champs locaux intenses. En outre, il y a apparition de porteurs de charges supplémentaires qui modifient les populations des niveaux et constituent un écran empêchant l'interaction entre les électrons et les trous, ce qui réduit la probabilité de formation des excitons (en particulier, les pics excitoniques qui ont été observés avant l'application du champ dans les spectres des transitions entre bandes peuvent disparaître). L'effet d'ionisation des impuretés est illustré par la figure 4.15 qui montre le spectre d'absorption du germanium dopé à l'antimoine à la température de 4,2 K; la courbe *1* a été obtenue en l'absence de champ électrique extérieur et la courbe *2* après l'application du champ ayant une intensité de 100 V/cm. On voit sur cette figure la disparition du pic excitonique sous l'effet du champ et le déplacement de la limite de la bande d'absorption.

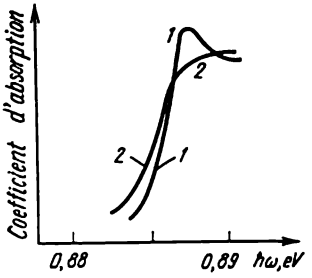


Fig. 4.15

2. L'application d'un champ électrique provoque un élargissement du bord de la bande d'absorption principale et rend possible l'absorption de photons ayant des énergies inférieures à la largeur ΔE de la bande interdite. Cet effet est connu sous le nom d'effet Frantz-Keldysh.

En l'absence de champ électrique, l'énergie d'un électron mis en commun peut être représentée sous la forme $\varepsilon = p^2/2m'$ [voir (3.4.17)]. En présence d'un champ extérieur d'intensité $\mathscr{E}$ appliqué le long de l'axe des x, l'expression donnant l'énergie de l'électron doit faire intervenir un terme complémentaire $e\mathscr{E}x$. Pourtant l'impulsion et la coordonnée de l'électron ne peuvent pas avoir simultanément des valeurs déterminées. Aussi faut-il considérer non pas l'impulsion et la coordonnée mais leurs incertitudes (Δp et Δx) et, au lieu de la relation classique $\varepsilon = p^2/2m' + e\mathscr{E}x$, utiliser la relation pour l'incertitude $\Delta\varepsilon$ sur l'énergie de l'électron: $\Delta\varepsilon \approx \approx (\Delta p)^2/m' + e\mathscr{E}\Delta x$. Compte tenu de la relation qui lie entre elles l'incertitude sur la coordonnée et l'incertitude sur l'impulsion de

l'électron ($\Delta p \Delta x \approx \hbar$), on obtient le résultat suivant pour la valeur minimale de $\Delta\varepsilon$:

$$\Delta\varepsilon_{\min} \approx \sqrt[3]{(e\mathscr{E})^2 \hbar^2/m'}. \qquad (4.6.7)$$

C'est ainsi qu'à l'application d'un champ extérieur d'intensité $\mathscr{E}$ l'énergie de l'électron acquiert une incertitude de l'ordre de $\Delta\varepsilon_{\min}$; cela signifie qu'il devient probable de trouver l'électron dans la bande interdite à des distances de l'ordre de $\Delta\varepsilon_{\min}$ et moins du bord de la bande permise. La quantité $\Delta\varepsilon_{\min}$ définie par l'expression (4.6.7) peut être considérée comme servant de mesure du flou du bord de la bande d'absorption principale.

Le déplacement de la limite de la bande d'absorption sous l'effet du champ électrique a été étudié dans le germanium, le silicium, l'arséniure de gallium et dans d'autres semi-conducteurs. L'intensité du champ était généralement de 10^4 à 10^5 V/cm.

3. L'application d'un champ électrique extérieur a pour effet de modifier la structure des niveaux excitoniques: les raies excitoniques s'élargissent au point de constituer une bande continue, ce qui conduit à un déplacement et à une déformation de la limite de la bande d'absorption principale (effet d'absorption électrique dans le domaine excitonique).

L'effet Frantz-Keldysh et l'effet d'absorption électrique dans le domaine excitonique doivent être considérés comme des effets de champ idéaux: l'application du champ modifie la structure des états énergétiques du cristal, ce qui se produit pratiquement d'une manière instantanée parce que cette modification n'est pas liée à une redistribution quelconque des charges dans le milieu. Cela signifie que le temps de relaxation de tels effets de champ est extrêmement petit; leur rapidité d'action est évaluée à 10^{-13} s.

Remarquons avant de clore ce paragraphe que dans la catégorie des effets de champ on range aussi l'effet Stark qui se manifeste par la décomposition et le déplacement de certaines raies spectrales sous l'action d'un champ électrique extérieur.

Luminescence. En considérant les rayonnements émis par un certain corps, on distingue dans le cas général: a) le rayonnement thermique déterminé par la température du corps, b) l'émission par luminescence; c) l'émission stimulée, d) l'émission secondaire due à la réflexion et à la diffusion de la lumière. A la différence des émissions stimulée et secondaire, la luminescence se caractérise par une rémanence finie: elle persiste quelque temps après la fin de l'excitation. Ainsi, la luminescence peut être définie comme un rayonnement excédentaire par rapport au rayonnement thermique correspondant à la température du corps donné et ayant une durée de beaucoup supérieure à la période des vibrations lumineuses. La luminescence peut être provoquée par différentes causes: le

bombardement ionique (ionoluminescence), le bombardement électronique (cathodoluminescence), l'emploi de réactions chimiques (chimiluminescence), l'emploi de champs électriques (électroluminescence), le rayonnement lumineux dans le domaine visible ou ultraviolet (photoluminescence), etc.

Les particularités caractéristiques du processus de luminescence (et en particulier sa durée) dépendent de la façon dont la microparticule excitée revient dans son état fondamental. Par exemple, les situations suivantes sont possibles: a) l'électron passe directement du niveau d'excitation au niveau fondamental; b) l'électron passe du niveau d'excitation au niveau fondamental par un ou plusieurs niveaux intermédiaires; c) l'électron excité quitte l'atome, de sorte que pour libérer l'énergie d'excitation, il est nécessaire que l'ion ainsi produit se recombine avec un électron libre; d) l'électron se recombine avec un trou; dans ce cas les processus de recombinaison des électrons et des trous liés à la destruction des excitons et surtout des excitons indirects occupent une place à part.

Luminescence et émission spontanée. Cherchons l'expression pour la puissance de la luminescence, en considérant la situation la plus simple: le passage d'un système microscopique d'un niveau excité *2* (population: n_2, facteur de dégénérescence: g_2) au niveau fondamental *1* (population: n_1, facteur de dégénérescence: g_1). Représentons la puissance de l'émission spontanée sous la forme (voir § 2.1)

$$W_s = A_{21} n_2 \hbar\omega, \tag{4.6.8}$$

où ω est la pulsation de la transition. Pour trouver la puissance W_l de la luminescence il faut soustraire de la puissance W_s la puissance de l'émission spontanée W_0 du rayonnement thermique en équilibre. Cette dernière est égale à la puissance d'absorption du rayonnement thermique en équilibre et peut être représentée, conformément à (2.1.15), sous la forme

$$W_0 = n_1 B_{12} \rho_0 \hbar\omega \, (1 - g_1 n_2 / g_2 n_1), \tag{4.6.9}$$

où ρ_0 est la densité de rayonnement thermique en équilibre, déterminée par la formule de Planck (1.3.24). En utilisant (4.6.8) et (4.6.9), on trouve l'expression de la puissance cherchée:

$$W_l = W_s - W_0 = A_{21} n_2 \hbar\omega - n_1 B_{12} \rho_0 \hbar\omega \left(1 - \frac{g_1 n_2}{g_2 n_1}\right). \tag{4.6.10}$$

Puis tenons compte de la liaison qui existe entre les coefficients d'Einstein (les relations (2.1.6) et (2.1.8)) et utilisons l'expression (1.3.24) pour ρ_0. Alors, l'expression (4.6.10) peut s'écrire sous la forme

$$W_l = A_{21} \hbar\omega \frac{g_2}{g_1} n_1 \frac{(g_1 n_2 / g_2 n_1) \exp(\hbar\omega/kT) - 1}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \tag{4.6.11}$$

Si l'ensemble de systèmes microscopiques est en équilibre thermodynamique, on a suivant (2.1.1): $n_2/n_1 = (g_2/g_1) \exp(-\hbar\omega/kT)$. Comme il est facile de le conclure d'après (4.6.11), la puissance de la luminescence est dans ce cas nulle. Cela signifie que la luminescence ne peut se manifester que dans des ensembles hors d'équilibre. La puissance de la luminescence est déterminée par le degré d'écart par rapport à l'état d'équilibre. Le processus de luminescence est un processus de relaxation qui s'effectue par des transitions optiques.

Supposons que la population du niveau d'excitation est comparable à celle du niveau fondamental. Etant donné que dans le domaine optique est vérifiée l'inégalité $\hbar\omega \gg kT$, on déduit de (4.6.11)

$$W_l \approx A_{21}\hbar\omega n_2. \tag{4.6.12}$$

En comparant (4.6.12) à (4.6.8) il convient de conclure que dans le cas d'une inversion de populations des niveaux dans le domaine optique, la puissance de la luminescence est pratiquement égale à celle de l'émission spontanée.

4.7. Forme de la raie spectrale

Considérons de plus près le cas où le spectre de la substance se caractérise par des raies spectrales distinctes répondant aux transitions entre des niveaux d'énergie déterminés. Posons-nous le problème de la forme de la raie spectrale. Pour la description de la forme de raie, introduisons une fonction $F(\omega)$ normée pour l'unité ($\int F(\omega)\, d\omega = 1$). La quantité $F(\omega)\, d\omega$ montre dans quelle mesure les pulsations comprises entre ω et $\omega + d\omega$ sont représentées dans la raie considérée.

Forme lorentzienne. Les raies spectrales ont assez souvent la forme dite de Lorentz (au moins de façon approchée):

$$F(\omega) = \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{(\omega-\omega_0)^2+\Delta^2}, \tag{4.7.1}$$

où ω_0 est la pulsation principale correspondant au maximum de la raie, Δ, la demi-largeur de la raie mesurée à mi-hauteur de son maximum.

Le résultat (4.7.1) peut être obtenu en partant de considérations assez générales concernant l'incertitude sur l'énergie des états de relaxation d'un système quantique. Envisageons comme état relaxant un niveau excité d'énergie E_1 caractérisé par une durée de vie τ par rapport au passage du système microscopique au niveau fondamental d'énergie E_0. Selon la relation d'incertitudes pour l'énergie et le temps, l'énergie d'un système microscopique à l'état excité présente une incertitude $\Delta E \approx \hbar/\tau$; l'état excité n'est pas

stationnaire. Désignons par $\Psi(t)$ la fonction d'onde de l'état excité. La probabilité d'émission de pulsation $\omega = (E - E_0)/\hbar$ lors de la transition $E_1 \to E_0$ est évidemment déterminée par la probabilité avec laquelle l'état stationnaire $\exp(-iEt/\hbar)$ est représenté dans l'état $\Psi(t)$. Autrement dit, il convient de considérer une superposition

$$\Psi(t) = \int \Phi(E) \exp(-iEt/\hbar)\, dE \tag{4.7.2}$$

et de déterminer la fonction $\Phi(E)$; c'est justement par la quantité $|\Phi(E)|^2$ que sera décrite la probabilité cherchée. La résolution de ce problème exige que l'on connaisse la dépendance de la fonction Ψ par rapport au temps. Etant donné que la probabilité pour que le système microscopique se trouve dans l'état excité varie en fonction du temps comme $\exp(-t/\tau)$ ou (puisque $\tau \approx \hbar/\Delta E$) comme $\exp(-\Delta Et/\hbar)$, écrivons la fonction $\Psi(t)$ sous la forme

$$\Psi(t) = \psi \exp(-iE_1t/\hbar) \exp(-\Delta Et/2\hbar). \tag{4.7.3}$$

En vertu de (4.7.3), la fonction $\Psi(t)$ est « construite » comme une fonction d'onde de l'état stationnaire d'énergie E_1, qui est toutefois modulée par le facteur $\psi \exp(-\Delta Et/2\hbar)$; il n'est pas difficile de voir que ce facteur exprime la variation cherchée en fonction du temps de la probabilité pour que le système microscopique se trouve dans l'état Ψ : $|\Psi|^2 \approx \exp(-\Delta Et/\hbar)$. En utilisant (4.7.3) on trouve

$$\Phi(E) = \frac{1}{2\pi} \int \Psi(t) \exp(iEt/\hbar)\, dt =$$

$$= \frac{\psi}{2\pi} \int_0^\infty \exp\left[\frac{i(E-E_1)t}{\hbar} - \frac{\Delta Et}{2\hbar}\right] dt = \frac{\psi}{2\pi} \frac{\hbar}{-i(E-E_1)+\Delta E/2}.$$

En introduisant les notations $\omega_0 = (E_1 - E_0)/\hbar$ et $\Delta = \Delta E/2\hbar$, mettons le résultat obtenu sous la forme [cf. (1.4.14)]

$$\Phi(\omega) \sim \frac{1}{-i(\omega-\omega_0)+\Delta}. \tag{4.7.4}$$

On en déduit

$$F(\omega) \sim |\Phi(\omega)|^2 \sim \frac{1}{(\omega-\omega_0)^2+\Delta^2}. \tag{4.7.5}$$

Le résultat (4.7.5) concorde avec (4.7.1). Le facteur de proportionnalité Δ/π est déterminé à partir de la condition de normalisation pour $F(\omega)$.

La forme de Lorentz de la raie spectrale peut également être obtenue à partir de la théorie quantique qui donne l'expression suivante pour la section efficace différentielle d'absorption résonnante d'un rayonnement de pulsation ω

[cf. (4.5.42)]:

$$d\sigma = \frac{\omega^4}{\hbar^2 c^4} \frac{\left(\sum_k |d_{1k}|^2\right)^2}{(\omega_{1n}-\omega)^2 + \Delta_n^2/\hbar^2}, \tag{4.7.6}$$

où $\omega_{1n} = (E_n - E_1)/\hbar$, E_n étant l'énergie du n-ième niveau du système et Δ_n la demi-largeur de ce niveau. La section efficace considérée présente un maximum aigu (une résonance) pour $\omega = \omega_{1n}$, c'est-à-dire lorsque l'énergie du photon $\hbar\omega$ est égale à la distance énergétique $E_n - E_1$.

Il y a lieu de reprendre ici la relation (4.5.42). Dans cette relation nous avons admis que la diffusion du rayonnement de pulsation ω comportait l'absorption et l'émission de photons virtuels (d'énergies $\hbar\omega_{1k}$); les niveaux E_k étaient virtuels et aucun phénomène de résonance n'était considéré. Quant à la relation (4.7.6), elle décrit l'absorption d'un photon réel d'énergie $\hbar\omega$ lorsque la transition du système se produit entre deux niveaux réels; on est ici en présence d'un processus de résonance typique.

Soulignons en conclusion qu'il est en principe impossible d'obtenir le résultat (4.7.6) à partir de (4.5.42). En effet, si nous admettons que E_k figurant dans (4.5.42) est l'énergie d'un niveau réel et non celle d'un niveau virtuel, nous obtenons, en cas de résonance ($\omega = \omega_{1k}$), l'infini, résultat physiquement absurde. On peut l'éviter si l'on tient compte de la largeur finie du niveau réel, c'est-à-dire de sa relaxation. Or, dans ce cas, la théorie des perturbations, à partir de laquelle ont été obtenus tous les résultats au § 2.6 et par conséquent le résultat (4.5.42), cesse d'être valable. Cela signifie que l'étude des processus de résonance, qui exige nécessairement que l'on tienne compte de la largeur des niveaux, doit se faire non pas à l'aide des méthodes de la théorie des perturbations, mais en appliquant des méthodes rigoureuses fondées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Remarquons à ce propos que le résultat (4.7.6) a été obtenu par des méthodes précises.

Effet Doppler et raie de Gauss. L'élargissement de la raie spectrale peut avoir pour cause non seulement la relaxation des niveaux mais aussi un effet purement cinématique. Nous avons en vue l'effet Doppler: une variation de la fréquence enregistrée du rayonnement par suite du déplacement relatif de l'émetteur et du récepteur.

Supposons qu'un gaz de radiateurs ayant une masse M se trouve en équilibre thermodynamique à la température T. Pour mettre en évidence l'effet cinématique « sous sa forme pure » nous supposerons que les niveaux des radiateurs ne subissent pas de relaxation. Dans ce cas, l'effet Doppler déterminera la forme suivante (dite de Gauss) de la raie spectrale:

$$F(\omega) = \frac{\nu}{\sqrt{\pi}\,\Delta_D} \exp\left[-\nu^2(\omega-\omega_0)^2/\Delta_D^2\right], \tag{4.7.7}$$

ω_0 étant la pulsation fondamentale, Δ_D la demi-largeur de la raie à mi-hauteur de son maximum, $\nu = \sqrt{\ln 2}$;

$$\Delta_D = \omega_0 \nu \sqrt{2kT/Mc^2}. \tag{4.7.8}$$

En utilisant (4.7.8), évaluons Δ_D pour une situation typique: $T = 300$ K, $M = 2\cdot 10^{-24}$ g, $\omega_0 = 2\cdot 10^{15}$ Hz. Nous obtenons $\Delta_D = 4\cdot 10^9$ Hz. On voit qu'à température ordinaire, la largeur relative d'une raie de Gauss est égale à $\Delta_D/\omega_0 = 10^{-6}$.

Les relations (4.7.7) et (4.7.8) peuvent être facilement obtenues par des raisonnements assez simples. Considérons une situation à une dimension : un radiateur se déplace à la vitesse v_x dans la direction du récepteur. Supposons que la phase du rayonnement émis est φ_0 à l'instant $t = 0$ et par conséquent à l'instant $t = T_0 = 2\pi/\omega_0$. La phase φ_0 sera enregistrée à des instants $t_1 = L/c$ et $t_2 = T_0 + (L - v_x T_0)/c$, où L est la distance séparant le radiateur et le récepteur à l'instant $t = 0$. On voit donc que par suite du mouvement du radiateur, le récepteur enregistrera non pas la période T_0 mais la période $T = t_2 - t_1$ à laquelle correspond la pulsation $\omega = \omega_0 (1 + v_x/c)$. Ainsi, la vitesse v_x du radiateur et la fréquence enregistrée sont liées entre elles par la relation

$$v_x = c\,(\omega - \omega_0)/\omega_0. \tag{4.7.9}$$

Supposons ensuite que la répartition des radiateurs en vitesses est une répartition équilibrée : $N(v_x) \sim \exp(-Mv_x^2/2kT)$. En y introduisant (4.7.9), on obtient

$$F(\omega) \sim \exp[-Mc^2(\omega - \omega_0)^2/\omega_0^2 2kT].$$

De cette dernière relation résultent les expressions (4.7.7) et (4.7.8) pour la fonction $F(\omega)$ et sa demi-largeur Δ_D. Le facteur de proportionnalité intervenant dans (4.7.7) est déterminé à partir de la condition de normalisation de la fonction $F(\omega)$.

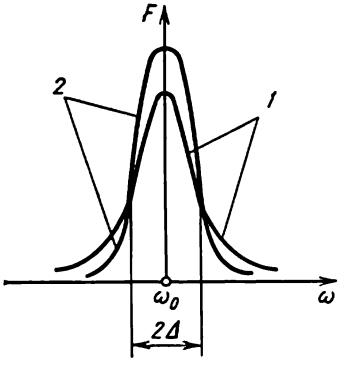


Fig. 4.16

Raie de Lorentz et raie de Gauss. La figure 4.16 montre les deux formes de la raie qui sont ramenées, pour la commodité de la comparaison, à la même largeur 2Δ. Dans cette figure, *1* représente une raie de Lorentz et *2* une raie de Gauss. L'examen de la figure montre en particulier que la raie de Gauss présente une décroissance plus rapide avec l'augmentation de la quantité $|\omega - \omega_0|$ que celle de Lorentz.

Tenons compte à la fois de l'effet cinématique qui conduit à la raie de Gauss et de l'effet de relaxation des niveaux qui est à l'origine de la raie de Lorentz. Désignons par ω_0 la pulsation fondamentale de la raie, par ω' la pulsation du rayonnement émis par le radiateur « au repos » et par ω la pulsation enregistrée par le récepteur, par Δ la demi-largeur de la raie en l'absence d'effet cinématique et par Δ_D la demi-largeur de la raie en l'absence d'effet de relaxation

des niveaux. La probabilité d'émission de pulsation ω' est définie par une relation de la forme de (4.7.1):

$$F_1(\omega') = \frac{\Delta}{\pi} \frac{1}{(\omega' - \omega_0)^2 + \Delta^2}. \qquad (4.7.10)$$

La probabilité d'enregistrement de la pulsation ω à condition que le rayonnement émis soit de pulsation ω' est définie par une relation du type de (4.7.7):

$$F_2(\omega, \omega') = \frac{\nu}{\sqrt{\pi}\,\Delta_D} \exp\left[-\nu^2(\omega - \omega')^2/\Delta_D^2\right]. \qquad (4.7.11)$$

Quant à la probabilité d'enregistrement de la pulsation ω, sans

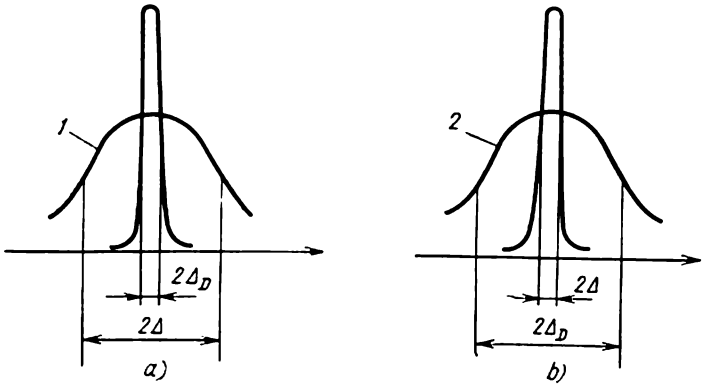


Fig. 4.17

qu'on doive spécifier la pulsation émise, elle sera définie par la relation

$$F(\omega) = \int_0^\infty F_2(\omega, \omega') F_1(\omega')\, d\omega'. \qquad (4.7.12)$$

En portant (4.7.10) et (4.7.11) dans (4.7.12) on obtient pour la forme de la raie l'expression suivante tenant compte à la fois de l'effet Doppler et de l'effet de relaxation des niveaux:

$$F(\omega) = \frac{\nu\Delta}{\pi^{3/2}\Delta_D} \int_0^\infty \frac{\exp\left[-\nu^2(\omega - \omega')^2/\Delta_D^2\right]}{(\omega' - \omega_0)^2 + \Delta^2}\, d\omega'. \qquad (4.7.13)$$

Si, en particulier, $F_2 \approx \delta(\omega - \omega')$, nous sommes ramenés à l'expression (4.7.1), et lorsque $F_1 \approx \delta(\omega' - \omega_0)$, à l'expression (4.7.7). Ces cas particuliers sont représentés qualitativement sur la figure 4.17: le cas a) pour une raie de Lorentz (courbe *1*) et le cas b) pour une raie de Gauss (courbe *2*).

Soulignons une conclusion importante qui est bien illustrée par les cas représentés sur la figure 4.17 : si $\Delta_D \ll \Delta$, la raie spectrale doit présenter une forme proche de celle de Lorentz (fig. 4.17, *a*) ; si $\Delta_D \gg \Delta$, la forme de la raie doit être proche de celle de Gauss (fig. 4.17, *b*).

Observons que la forme de Gauss est caractéristique des gaz et celle de Lorentz des corps solides. Pourtant, cette remarque ne doit pas prendre un sens catégorique. On doit par exemple tenir compte du fait que lorsque la température s'élève, l'augmentation de la largeur Δ_D est plus rapide que celle de Δ. D'autre part, dans des gaz suffisamment denses, la largeur Δ peut s'avérer plus considérable que Δ_D.

Causes d'élargissement des raies spectrales. Indiquons certaines causes de l'élargissement des raies spectrales dû à la relaxation des niveaux énergétiques de la substance.

Citons tout d'abord la relaxation du niveau due à l'émission spontanée. Selon (2.5.32) et (2.5.33) la demi-largeur correspondante est déterminée à l'approximation dipolaire par l'expression

$$\Delta_\gamma \approx \tau_\gamma^{-1} \approx \sum_k A_{ik}^D \approx \sum_k \omega_{ik}^3 \,|\, \mathbf{d}_{ik} \,|^2/\hbar c^3. \qquad (4.7.14)$$

La sommation se fait sur tous les niveaux plus bas auxquels sont possibles, à l'approximation dipolaire, les transitions spontanées depuis le *i*-ième niveau de relaxation considéré. La quantité Δ_γ est appelée demi-largeur naturelle.

Dans les milieux gazeux, un rôle important peut être joué par la relaxation du niveau par suite des collisions entre les particules [par suite des diverses transitions non optiques dans le milieu gazeux (voir § 3.7)]. On introduit dans ce cas une demi-largeur collisionnelle ; elle est déterminée par l'inverse du temps de parcours de la particule émettrice entre deux collisions consécutives. La valeur de la demi-largeur collisionnelle varie en fonction de la pression p du gaz et de sa température T suivant la loi

$$\Delta_{\text{col}} \approx \tau_{\text{col}}^{-1} \sim p/\sqrt{T}. \qquad (4.7.15)$$

La relation (4.7.15) montre que la demi-largeur Δ_{col} diminue avec l'abaissement de la pression. Dans des gaz raréfiés, ce n'est pas l'effet de relaxation du niveau par suite des collisions mutuelles des particules qui peut prendre de l'importance mais celui dû aux collisions entre les particules et les parois du récipient contenant le gaz. Dans ce cas on introduit une demi-largeur spéciale (désignons-la par Δ'_{col}).

Dans les milieux solides, la relaxation des niveaux (par exemple des niveaux des ions à couche électronique interne incomplète) est déterminée essentiellement par l'interaction de ces ions avec

les quasi-particules et avant tout avec les phonons (voir § 3.6). Dans ce cas on introduit une demi-largeur $\Delta_{sol} \approx \tau_{sol}^{-1}$ où le paramètre τ_{sol} est connu sous le nom de temps de relaxation spin-réseau. La demi-largeur Δ_{sol} est de l'ordre de $(10^{-4}$ à $10^{-2})\,\omega_0$ à 300 K ; elle diminue d'un seul ou de deux ordres de grandeur en cas de refroidissement jusqu'à la température de l'azote liquide.

Pour tenir compte de l'action simultanée des divers facteurs qui sont la cause de la relaxation du niveau, on fait la somme des demi-largeurs correspondantes :

$$\Delta = \Delta_\gamma + \Delta_{col} + \Delta'_{col} + \ldots = \tau_\gamma^{-1} + \tau_{col}^{-1} + \tau'^{-1}_{col} + \ldots . \quad (4.7.16)$$

La quantité τ^{-1} est la probabilité de relaxation correspondante par unité de temps ; de ce fait, la somme (4.7.16) exprime le théorème d'addition des probabilités de processus de relaxation indépendants l'un de l'autre. Soulignons que la raie conserve dans ce cas la forme de Lorentz (4.7.1).

En conclusion, remarquons que dans le cas général, en étudiant la forme de la raie spectrale, il est nécessaire de tenir compte aussi bien de l'élargissement du niveau initial (Δ_1) que de celui de l'état final (Δ_2). Dans ces conditions, la forme lorentzienne se conserve et sa demi-largeur Δ est déterminée par la somme $\Delta_1 + \Delta_2$.

Elargissements homogène et non homogène. On distingue les raies élargies homogènes et inhomogènes. On dit qu'il y a élargissement homogène si la probabilité de transition est la même pour toutes les particules de la substance se trouvant dans l'état initial exigé. Dans le cas contraire, on dit qu'il y a élargissement non homogène.

L'élargissement homogène est lié aux processus de relaxation des niveaux, car ces processus sont équiprobables pour toutes les particules de la substance. Les raies présentant la forme lorentzienne sont des raies élargies d'une manière homogène. L'élargissement homogène suppose la coïncidence entre la forme des raies de toute la substance et la forme des raies d'une seule particule. Dans le cas général une telle coïncidence n'a pas lieu, de sorte que les raies réelles sont élargies d'une manière plus ou moins inhomogène.

L'élargissement non homogène peut être provoqué par différentes causes. Indiquons certaines d'entre elles.

1) L'effet cinématique (effet Doppler) conduisant à la raie de Gauss. Il est parfaitement évident que les contributions à la formation de différentes parties de la raie $F(\omega)$ (dans les divers intervalles de valeurs de la pulsation) sont apportées par les différentes particules, c'est-à-dire les particules dont les vitesses sont comprises dans les intervalles de valeurs correspondants. Si l'on modifie par exemple la répartition des particules en vitesses, en la rendant

nettement déséquilibrée, le profil de la raie $F(\omega)$ sera changé et n'aura plus la forme de Gauss.

2) Le manque d'homogénéité spatiale des paramètres physiques du milieu (se manifeste dans les corps solides).

3) Le recouvrement mutuel de plusieurs raies de Lorentz. Le profil de la raie observée est dans ce cas l'enveloppe des profils des composantes. Un tel recouvrement peut avoir lieu en particulier dans le cas de la décomposition des niveaux énergétiques sous l'action soit d'un champ électrique extérieur (effet Stark) soit du champ de cristal.

4) L'existence de niveaux présentant un grand flou (une sorte de bandes énergétiques) avec une certaine répartition des particules en sous-niveaux. Si les sous-niveaux interagissent faiblement les uns avec les autres, la redistribution des particules sur tout le niveau flou ne se produit pas; il peut en résulter une raie de forme assez complexe caractérisée par exemple par la présence de « sauts » ou, au contraire, de « creux ».

Coefficients spectraux d'Einstein. Compte tenu de la largeur finie et de la forme des raies spectrales, on introduit des coefficients spectraux d'Einstein $A_{21}(\omega)$, $B_{12}(\omega)$, $B_{21}(\omega)$ qui diffèrent des coefficients A_{21}, B_{12}, B_{21} introduits au § 2.1 en ceci qu'ils déterminent non pas les probabilités mais les densités spectrales des probabilités de transitions correspondantes. C'est ainsi que $dw_a = B_{12}(\omega)\,\rho(\omega)\,d\omega$ est la probabilité d'absorption dans l'intervalle de pulsations de ω à $\omega + d\omega$. Le mode de dépendance des coefficients spectraux d'Einstein envers la pulsation est déterminé par la forme de la raie spectrale $F(\omega)$ répondant à la transition considérée:

$$A_{21}(\omega) = A_{21}F(\omega), \quad B_{12}(\omega) = B_{12}F(\omega),$$
$$B_{21}(\omega) = B_{21}F(\omega). \tag{4.7.17}$$

Les relations (4.7.17) montrent que pour une transition donnée les trois coefficients spectraux varient de la même façon en fonction de la fréquence. Cela signifie que les relations (2.1.6) et (2.1.8) sont valables pour les coefficients spectraux d'Einstein.

Jusqu'ici nous avons admis qu'aux transitions entre niveaux correspondaient des raies spectrales idéales

$$F(\omega) = \delta(\omega - \omega_0). \tag{4.7.18}$$

C'est dans cette hypothèse qu'a été considérée en particulier l'expression (4.1.19) pour le coefficient d'absorption $\varkappa_1$. En tenant compte de la largeur et de la forme de la raie il est nécessaire de considérer le coefficient $\varkappa_1(\omega)$ défini par l'expression

$$\varkappa_1(\omega) = \frac{B_{12}(\omega)}{v}\hbar\omega\left(n_1 - \frac{g_1}{g_2}n_2\right) = \frac{B_{12}}{v}\hbar\omega\left(n_1 - \frac{g_1}{g_2}n_2\right)F(\omega). \tag{4.7.19}$$

En négligeant l'élargissement de la raie et en utilisant la relation (4.7.18), on déduit de (4.7.19)

$$\varkappa_1 = \int \varkappa_1(\omega)\, d\omega = \frac{B_{12}}{v} \hbar\omega_0 \left(n_1 - \frac{g_1}{g_2} n_2 \right), \qquad (4.7.20)$$

c'est-à-dire on obtient le résultat (4.1.19).

4.8. Interaction photon-électron dans les cristaux

Phénomènes photo-électriques dans les corps solides (effet photo-électrique externe). Lors de l'absorption des photons par les électrons d'un corps solide on observe deux groupes de phénomènes photo-électriques : l'un d'eux est lié à l'émission électronique par les cristaux (effet photo-électrique externe) et l'autre au changement de la répartition des électrons par états à l'intérieur du cristal (effet photo-électrique interne).

Dans les métaux l'effet photo-électrique externe est lié à l'absorption des photons par les électrons de conduction et dans les diélectriques et les semi-conducteurs il est lié à celle par les électrons se trouvant dans la bande de valence, aux niveaux d'impuretés et dans les états superficiels. Rappelons les principales lois qui régissent l'effet photo-électrique externe : a) le nombre d'électrons émis (de photo-électrons) et, par conséquent, le courant photo-électrique i varient proportionnellement à l'intensité de la lumière ($i \sim I$); b) pour chaque matériau, dans l'état donné de sa surface à 0 K il existe un seuil de fréquence photo-électrique ω_0 (qu'on appelle parfois limite rouge) au-dessous duquel l'effet photo-électrique est généralement nul ; c) l'énergie cinétique maximale des photo-électrons augmente proportionnellement à la fréquence du rayonnement incident et ne dépend pas de son intensité. La quantité $\hbar\omega_0$ exprime le travail de sortie pour les photo-électrons. Dans les métaux, elle est déterminée par la barrière de potentiel qui apparaît près de la surface alors que dans les diélectriques et dans les semi-conducteurs (intrinsèques ou faiblement dopés) elle dépend aussi de la largeur de la bande interdite et du mode de passage de l'électron de la bande de valence dans la bande de conduction ; en outre, la valeur de $\hbar\omega_0$ dépend du type d'impuretés. La présence d'impuretés du type p fait apparaître une charge superficielle supplémentaire de signe positif qui réduit le travail de sortie ; en présence d'impuretés du type n on observe la situation inverse.

L'effet photo-électrique externe se caractérise par un rendement dit quantique (j) qui est égal au rapport du nombre de photo-électrons émis au nombre de photons absorbés par le matériau. La courbe exprimant la relation $j(\hbar\omega)$ s'appelle caractéristique spectrale d'une surface émettrice. Une caractéristique spectrale typique pour un métal (l'or) est représentée sur la figure 4.18, a, qui montre aussi,

pour comparaison, une courbe traduisant la variation du coefficient de réflexion R en fonction de l'énergie des photons. Remarquons qu'il y a une liaison entre la diminution du coefficient de réflexion et l'augmentation du rendement quantique. La figure 4.18, *b* donne les caractéristiques spectrales pour un semi-conducteur (silicium) à impuretés du type p (courbe *1*) et à impuretés du type n (courbe *2*).

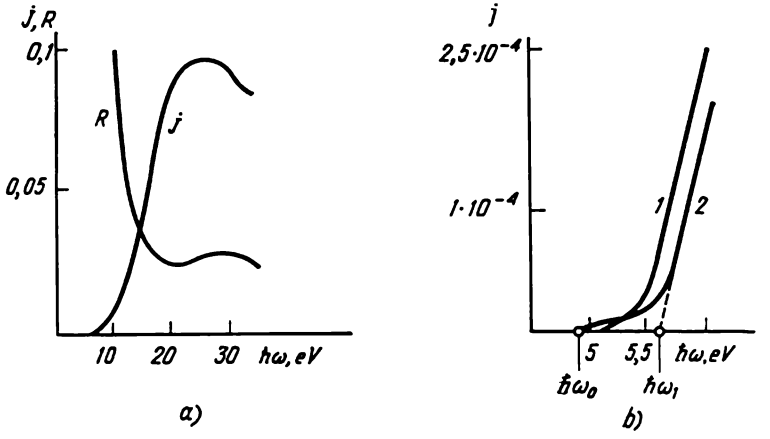


Fig. 4.18

On remarquera que le rendement quantique est plus élevé pour le semi-conducteur de type p. En outre, les caractéristiques spectrales des semi-conducteurs présentent une partie à pente douce (entre les pulsations ω_0 et ω_1) ; cette partie est due aux transitions indirectes à travers la bande interdite.

Phénomènes photo-électriques dans les corps solides (effet photo-électrique interne). L'effet photo-électrique interne ne se produit que dans les diélectriques et dans les semi-conducteurs. Il se manifeste en particulier par la formation d'excitons, une variation de la résistivité (l'apparition d'une photoconduction), l'apparition d'une f.é.m., l'apparition de la photoluminescence. L'effet photo-électrique interne est lié aux diverses transitions quantiques des électrons qui se produisent par suite de l'absorption de photons. On distingue dans ce cas les passages de la bande de valence à la bande de conduction, les passages de la bande de valence aux niveaux d'impuretés ou des niveaux d'impuretés à la bande de conduction (transitions impureté-bande), les passages de la bande de valence à la bande de conduction par les niveaux d'impuretés, les passages entre niveaux d'impuretés. Ces transitions peuvent aussi mettre en jeu des quasi-parti-

cules et surtout des phonons; comme il a été indiqué plus haut, les transitions de ce type sont dites indirectes.

La photoconductivité est décrite par un terme supplémentaire, dû à la lumière, que fait intervenir l'expression pour la conductivité électrique. Rappelons cette expression:

$$\sigma = e\,(n_e u_e + n_p u_p), \tag{4.8.1}$$

où u_e, u_p sont les mobilités de l'électron de conduction et du trou et n_e et n_p leurs concentrations. (Pour ne pas tenir compte de la nature tensorielle des grandeurs σ et u, le cristal sera supposé à symétrie cubique.) La « contribution » lumineuse à la conductivité électrique peut être représentée sous la forme

$$\Delta\sigma = e\,(\Delta n_e u_e + \Delta n_p u_p). \tag{4.8.2}$$

Cela signifie que la photoconductibilité est due au changement de concentrations des porteurs de charges participant au transport du courant. De tels changements peuvent résulter tant des transitions entre bandes (photoconductibilité intrinsèque) que des transitions impureté-bande (photoconductibilité extrinsèque). La photoconductibilité peut également apparaître par suite des transitions électroniques dans les limites de la bande de conduction; ces transitions peuvent être provoquées par l'absorption de photons avec des énergies assez petites. Dans de telles transitions, le nombre de porteurs de charges reste inchangé, mais leur mobilité varie. Dans ce cas, la « contribution » lumineuse à la conductivité électrique a pour expression

$$\Delta\sigma = e n_e \Delta u_e. \tag{4.8.3}$$

C'est pourquoi on distingue la photoconductibilité de mobilité [la relation (4.8.3)] et la photoconductibilité de concentration [la relation (4.8.2)].

L'apparition d'une force électromotrice s'observe dans les cas où l'absorption de l'énergie lumineuse est spatialement inhomogène. On peut y arriver par divers procédés: a) le semi-conducteur est non homogène: il représente le contact entre un semi-conducteur de type p et un semi-conducteur de type n connu sous le nom de jonction p-n; lorsque la jonction p-n est soumise à un rayonnement lumineux, il y a apparition d'une force électromotrice (effet photovoltaïque); b) le semi-conducteur est homogène mais l'énergie lumineuse est absorbée d'une manière inhomogène, presqu'en totalité dans la couche superficielle; dans ce cas, une f.é.m. résulte de la redistribution des charges dans le semi-conducteur entre sa surface et les régions profondes (effet de Dember); c) si un champ magnétique est appliqué parallèlement à la surface d'un semi-conducteur fortement absorbant, une force électromotrice supplémentaire apparaît le long de la surface dans le sens perpendiculaire à ce champ (effet de Kikoïn-Noskov).

Nature quantique et particularités des phénomènes photo-électriques dans les solides. Les phénomènes photo-électriques doivent être

considérés comme des phénomènes spécifiques quantiques qui n'ont point d'analogues en théorie classique. En d'autres termes, il est en principe impossible d'expliquer ces phénomènes dans le cadre d'une description classique de l'interaction entre la lumière et la substance. Il est bien connu que l'effet photo-électrique externe, par exemple, fut historiquement l'une des prémisses expérimentales les plus convaincantes qui contribua à l'élaboration de la théorie quantique.

Les phénomènes photo-électriques ont pour origine les transitions quantiques dans la substance dues aux actes d'interactions électroniques auxquelles participent aussi les quasi-particules dans le cas général. Cela signifie que pour une étude conséquente des phénomènes photo-électriques il est nécessaire : a) de tenir compte de la structure des états électroniques de la substance ; b) de quantifier les mouvements collectifs dans la substance en passant, par là même, à l'examen des quasi-particules ; c) de représenter le rayonnement optique à partir d'une description quantique, c'est-à-dire sous forme d'un ensemble de photons.

L'interaction photon-électron dans les cristaux diffère nettement de l'interaction entre les photons et les électrons dans les atomes, bien que dans les deux cas cette interaction soit basée sur les processus élémentaires que nous avons examinés au deuxième chapitre. Examinons de plus près le caractère spécifique de l'interaction photon-électron dans les cristaux.

Premièrement, en plus des états électroniques liés, il est nécessaire de tenir compte des états des électrons dans les bandes qui sont décrits par les fonctions de Bloch [fonctions de la forme (3.4.5)]. Chacun de ces états est caractérisé par une loi de dispersion, spécifique de chaque cristal, de chaque bande et de chaque direction, $\varepsilon(\mathbf{q})$, où ε et $\mathbf{q}$ sont respectivement l'énergie et le vecteur d'onde de l'électron.

Deuxièmement, la répartition des électrons dans le cristal entre les divers états dépend des paramètres thermodynamiques ainsi que des facteurs qui conduisent à un écart à l'équilibre. Dans ces conditions il est nécessaire de tenir compte du degré de dégénérescence des ensembles électroniques dans la bande de conduction. Autrement dit, en considérant l'interaction entre les photons et les électrons dans les cristaux il faut tenir compte de la statistique de l'ensemble d'électrons que nous avons étudiée au § 3.4.

Troisièmement, les transitions bande-bande et impureté-bande (ainsi que bande-état de mouvement libre) qui jouent un rôle important dans tous les phénomènes photo-électriques observés dans les corps solides et surtout dans les semi-conducteurs et les diélectriques, ont un caractère très spécifique tant au point de vue des règles de sélection qu'au point de vue de la largeur, de la forme et de l'intensité des raies spectrales.

Quatrièmement, dans le cas général, l'interaction photon-électron dans les cristaux s'effectue avec la participation des quasi-particules. Ce seul fait suffit à montrer que le tableau de l'interaction photon-électron est plus riche et, naturellement, plus complexe dans des cristaux que dans les atomes. La participation des phonons confère leur caractère original aux transitions indirectes spécifiques pour des corps solides.

Cinquièmement, le cristal est le siège d'une multitude d'actes élémentaires d'interaction photon-électron, qui sont séparés l'un de l'autre non seulement dans le temps mais aussi dans l'espace. Cela fait naître des problèmes spécifiques relatifs à l'accumulation des effets élémentaires dans l'espace; il s'avère par exemple que l'accumulation n'est possible que dans des directions déterminées dans le cristal (dites directions de synchronisme d'ondes). Ces circonstances ont une grande importance pour les phénomènes optiques non linéaires qui seront étudiés plus loin.

Transitions bande à bande directes et indirectes. Considérons les transitions directes et indirectes de la bande de valence à la bande de conduction, en utilisant la figure 4.19 qui représente, pour une direction déterminée dans le cristal, les courbes caractéristiques de dispersion de l'électron pour la bande de valence [courbe $\varepsilon'(q)$] et pour la bande de conduction [courbe $\varepsilon''(q)$]; l'intervalle d'énergie entre ces courbes correspond à la largeur ΔE de la bande interdite. Convenons de désigner les vecteurs d'onde de l'électron, du photon et du phonon respectivement par $\mathbf{q}$, $\mathbf{k}$ et $\mathbf{Q}$ et leurs énergies respectivement par ε, $\hbar\omega$ et $\hbar\Omega$.

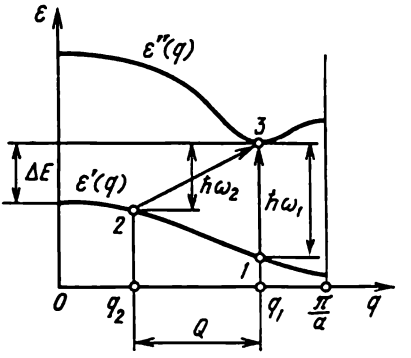


Fig. 4.19

Compte tenu des remarques faites au § 3.5 sur les valeurs comparatives des énergies et des impulsions des photons et des phonons, nous allons négliger sur la figure 4.19 la valeur du vecteur d'onde du photon et la valeur de l'énergie du phonon. Autrement dit, en considérant les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion des particules participant aux transitions entre bandes, nous négligerons l'impulsion (mais non l'énergie!) du photon et l'énergie (mais non l'impulsion!) du phonon.

La transition directe est représentée sur la figure 4.19 comme la transition $1 \to 3$. Les lois de conservation de l'énergie et de l'impul-

sion des particules sont dans ce cas de la forme

$$\varepsilon'_1 + \hbar\omega_1 = \varepsilon''_3, \quad \mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_3, \tag{4.8.4}$$

ou, encore plus brièvement,

$$\varepsilon'(\mathbf{q}_1) + \hbar\omega_1 = \varepsilon''(\mathbf{q}_1). \tag{4.8.5}$$

Puisque les transitions directes ne font pas intervenir de phonons, elles sont représentées sur la figure 4.19 par des flèches verticales; on les appelle transitions sans changement d'impulsion de l'électron.

Considérons maintenant une transition indirecte qui, en plus d'un photon et d'un électron, met en jeu un phonon. Cette transition est représentée sur les figures du type de la figure 4.19 comme la transition *2* → *3*. Les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion des particules sont dans ce cas de la forme

$$\varepsilon'(\mathbf{q}_2) + \hbar\omega_2 = \varepsilon''(\mathbf{q}_1), \quad \hbar\mathbf{q}_2 + \hbar\mathbf{Q} = \hbar\mathbf{q}_1. \tag{4.8.6}$$

Soulignons que la participation du phonon a pour effet de provoquer une variation d'impulsion (mais non d'énergie!) de l'électron. Pour cette raison, le mode de participation du phonon au processus n'a pas d'importance: il est indifférent qu'il soit créé ou détruit.

En comparant les transitions directes et indirectes, il convient de souligner deux circonstances. Premièrement, à la différence des transitions directes, les transitions indirectes sont représentées sur les figures du type de la figure 4.19 par des flèches inclinées, la composante verticale correspondant à l'énergie d'un photon absorbé et la composante horizontale au vecteur d'onde d'un phonon absorbé ou au contraire d'un phonon émis.

Deuxièmement, bien que l'énergie du phonon puisse être négligée, les énergies des photons participant aux transitions directes et indirectes s'avèrent nettement différentes, ce qui est lié au mode de comportement des courbes de dispersion de l'électron. C'est ainsi que, comme on le voit clairement sur la figure 4.19, dans les transitions directes l'énergie du photon est nettement supérieure à la largeur ΔE de la bande interdite (voir par exemple la transition *1* → *3*), alors que dans les transitions indirectes l'énergie du photon peut être pratiquement égale à ΔE (voir la transition *2* → *3*). Soulignons que le rôle déterminant est joué ici par l'allure des courbes de dispersion de l'électron. Il peut arriver que le minimum de la courbe $\varepsilon''(q)$ se situe précisément au-dessus du maximum de la courbe $\varepsilon'(q)$. Dans ce cas, les transitions directes seront possibles pour une énergie du photon égale à ΔE.

Les remarques qui viennent d'être faites s'appliquent aux transitions entre bandes liées à l'excitation de l'électron, c'est-à-dire à la production d'une paire électron-trou; ces transitions comportent l'absorption d'un photon. Les processus inverses, à savoir la désexcitation de l'électron, c'est-à-dire la recombinaison de la paire élec-

tron-trou, peuvent s'effectuer tant par l'intermédiaire des transitions directes que par l'intermédiaire des transitions indirectes. L'étude de tels processus présente un intérêt pratique lié aux possibilités de génération (d'émission) du rayonnement optique.

Structure des éléments de matrice des transitions directes et indirectes. L'élément de matrice de la transition directe $1 \to 3$ représentée sur la figure 4.19 peut s'écrire sous la forme

$$\langle 3 | H_{\gamma e} | 1 \rangle = \langle \varepsilon_3'', \mathbf{q}_1; N_1, \ldots, N_s - 1, \ldots \\ \ldots | H_{\gamma e} | \varepsilon_1', \mathbf{q}_1; N_1, \ldots, N_s, \ldots \rangle. \quad (4.8.7)$$

Les états initial et final du système « électron + champ de rayonnement » sont définis ici par la donnée des nombres quantiques qui décrivent l'état de l'électron ainsi que des nombres d'occupation des états photoniques (dans le cas considéré, l'indice s désigne l'un des états photoniques avec une énergie $\hbar\omega_1 = \varepsilon_3'' - \varepsilon_1'$). Si la transition met aussi en jeu les phonons, il faut indiquer en outre les nombres d'occupation des états phononiques. Dans la suite de cet ouvrage, le jeu complet de nombres quantiques définissant un certain état i du système considéré sera désigné, pour être plus bref, par R_i et les états énergétiques du système par W_i.

L'opérateur $H_{\gamma e}$ d'interaction électron-photon est déterminé par les expressions (4.1.8) à (4.1.10). En rapportant l'interaction à un seul électron et en négligeant la contribution apportée par le terme proportionnel à A^2, écrivons $H_{\gamma e}$ sous une forme abrégée :

$$H_{\gamma e} = \sum_s (b_s c_s + b_s^* c_s^+), \quad (4.8.8)$$

où c_s et c_s^+ sont respectivement les opérateurs d'annihilation et de création d'un photon dans l'état s ; quant à la signification des opérateurs b_s qui comprennent les opérateurs de coordonnée et d'impulsion de l'électron, elle devient claire si l'on compare (4.8.8) aux expressions (4.1.8) à (4.1.10). Si l'on considère les transitions comportant l'excitation de l'électron, on ne doit conserver dans l'expression (4.8.8) que des termes contenant l'opérateur d'annihilation du photon :

$$H_{\gamma e} = \sum_s b_s c_s. \quad (4.8.9)$$

Ainsi, l'élément de matrice (4.8.7) d'excitation directe de l'électron peut être mis sous la forme

$$\langle 3 | H_{\gamma e} | 1 \rangle = \langle R_3 | \sum_s b_s c_s | R_1 \rangle. \quad (4.8.10)$$

En considérant les transitions indirectes, il est nécessaire de tenir compte de l'hamiltonien d'interaction entre l'électron et les

phonons H_{eL} et d'indiquer les nombres d'occupation des états phononiques. En utilisant une certaine analogie qui existe entre les phonons et les photons (voir § 3.5), représentons l'hamiltonien H_{eL} sous une forme analogue à (4.8.8):

$$H_{eL} = \sum_s (B_s C_s + B_s^* C_s^+), \tag{4.8.11}$$

où C_s et C_s^+ sont respectivement les opérateurs d'annihilation et de création d'un phonon dans l'état s et B_s des opérateurs déterminés par le caractère de l'interaction électron-phonon dans le cristal donné (la détermination de la forme de ces opérateurs pour les divers modèles des cristaux sort du cadre du présent ouvrage).

Une transition indirecte s'effectue en passant par des états intermédiaires (virtuels). Deux alternatives peuvent se présenter:

1. La transition de l'état initial n à un état intermédiaire k comporte la destruction d'un photon dans un certain état $s = 1$; le passage de l'état intermédiaire à l'état final m comporte la destruction ou la création d'un phonon dans un certain état $s = 2$. L'élément de matrice de cette transition est de la forme

$$\langle R_m | B_2 C_2 + B_2^* C_2^+ | R_k \rangle \langle R_k | b_1 c_1 | R_n \rangle. \tag{4.8.12}$$

2. La transition de l'état initial à un état intermédiaire comporte la destruction ou la production d'un phonon dans un état $s = 2$; le passage de l'état intermédiaire à l'état final comporte la destruction d'un photon dans un état $s = 1$. L'élément de matrice de cette transition est de la forme

$$\langle R_m | b_1 c_1 | R_k \rangle \langle R_k | B_2 C_2 + B_2^* C_2^+ | R_n \rangle. \tag{4.8.13}$$

Rappelons que la transition par un état virtuel n'admet pas de séparation dans le temps en étapes distinctes, elle doit être considérée comme un processus unique indissociable.

Théorie quantique de la diffusion de la lumière et transitions indirectes. Supposons, pour fixer les idées, que la transition indirecte comporte la production d'un phonon. Alors, aux alternatives (4.8.12) et (4.8.13) correspondront respectivement les éléments de matrice

$$\langle R_m | B_2^* C_2^+ | R_k \rangle \langle R_k | b_1 c_1 | R_n \rangle, \tag{4.8.14}$$

$$\langle R_m | b_1 c_1 | R_k \rangle \langle R_k | B_2^* C_2^+ | R_n \rangle. \tag{4.8.15}$$

Pour passer des éléments de matrice (4.8.14) et (4.8.15) aux probabilités du processus, utilisons l'analogie qui existe entre l'examen du processus de diffusion de la lumière dans lequel un photon est absorbé et un autre est émis et l'examen d'une transition indirecte au cours de laquelle un photon est absorbé et un phonon est émis. Dans le cas d'une diffusion de la lumière il faut utiliser l'élément de matrice déterminé par l'hamiltonien h_1 (voir § 2.6).

Une analogie existe entre l'élément de matrice (4.8.14) et l'élément de matrice $\sqrt{N_2+1}\,(\alpha_2^*)_{2k}\,\sqrt{N_1}\,(\alpha_1)_{k1}$, l'expression (2.6.11) devant être remplacée par

$$W_n = \varepsilon_n + \hbar\omega_1, \quad W_k = \varepsilon_k. \tag{4.8.16}$$

Il y a aussi une analogie entre (4.8.16) et l'élément de matrice $\sqrt{N_1}\,(\alpha_1)_{2k}\,\sqrt{N_2+1}\,(\alpha_2^*)_{k1}$, l'expression (2.6.12) devant être remplacée par

$$W_n = \varepsilon_n + \hbar\omega_1, \quad W_k = \varepsilon_k + \hbar\omega_1 + \hbar\Omega_2. \tag{4.8.17}$$

Compte tenu de (2.3.37), (4.8.14) à (4.8.17), cette analogie nous autorise à écrire l'expression suivante pour la probabilité de la transition considérée :

$$w_{nm} = \frac{2\pi}{\hbar}\left|\sum_k \left\{\frac{\langle R_m \mid B_2^* C_2^+ \mid R_k\rangle\langle R_k \mid b_1 c_1 \mid R_n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k + \hbar\omega_1} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{\langle R_m \mid b_1 c_1 \mid R_k\rangle\langle R_k \mid B_2^* C_2^+ \mid R_n\rangle}{\varepsilon_n - \varepsilon_k - \hbar\Omega_2}\right\}\right|^2 \varphi(W_m). \tag{4.8.18}$$

Comparer ce résultat à (2.6.13) par exemple.

Ainsi, l'analogie entre les photons et les phonons permet de considérer de la même manière le processus de diffusion de la lumière qui met en jeu deux photons et une transition indirecte qui s'effectue avec la participation d'un photon et d'un phonon. Puisque l'état de l'électron subit un changement dans ces processus, il convient de dire que c'est avec la diffusion Raman qu'il y a une analogie.

Le résultat (4.8.18) exprime le fait qu'à la différence des transitions directes, les transitions indirectes sont considérées au deuxième ordre de la méthode des perturbations. Cela signifie que la probabilité d'une transition indirecte est inférieure à celle d'une transition directe. Les transitions indirectes prennent de l'importance dans les cas où les transitions directes sont impossibles (interdites), par exemple lorsque les énergies des photons sont suffisamment petites.

CINQUIÈME CHAPITRE

PHÉNOMÈNES OPTIQUES NON LINÉAIRES

5.1. Optique non linéaire

Propriétés d'un milieu en fonction de l'intensité du rayonnement optique qui le traverse. On sait très bien que les propriétés optiques d'un milieu dépendent de la fréquence du rayonnement. Dépendent-elles aussi de l'intensité du rayonnement ? Avant l'apparition des lasers on répondait à cette question par la négative. En effet, l'intensité du champ d'une onde lumineuse produite par des sources de lumière thermiques classiques ne dépasse pas 10^3 V/cm alors que l'intensité des champs électriques régnant à l'intérieur des atomes est comprise approximativement entre 10^7 V/cm (pour les semi-conducteurs) et 10^9 V/cm (pour les diélectriques). Il est évident que l'intensité lumineuse produite par des sources de lumière classiques est loin d'être suffisante pour faire varier les caractéristiques du milieu irradié.

L'avènement des lasers a changé considérablement cette situation. Une haute cohérence spatiale du rayonnement laser permet de réaliser une forte concentration d'énergie lumineuse et d'obtenir des faisceaux lumineux ayant une intensité de l'ordre de 10^8 à 10^{11} W/cm^2, c'est-à-dire des intensités du champ de l'ordre de 10^5 à 10^8 V/cm. Le champ d'onde lumineuse devient maintenant comparable aux champs intra-atomiques. Aussi convient-il de répondre par l'affirmative à la question posée plus haut.

Si, autrefois, dans l'optique « prélaser », l'échelle de fréquences (de longueurs d'onde) était l'échelle principale à l'aide de laquelle on classait les effets d'interaction entre la matière et le rayonnement, l'apparition des lasers nous a conduit à considérer la variation des effets d'interaction en fonction de l'intensité du rayonnement. Soulignons qu'il ne s'agit pas de corrections peu importantes mais de phénomènes nettement observables à l'échelle macroscopique et susceptibles de modifier considérablement le comportement du faisceau lumineux dans le milieu. L'étude de l'influence que l'intensité du rayonnement exerce sur le caractère des effets optiques a donné naissance à une nouvelle branche de l'optique appelée optique non linéaire.

Optique linéaire et optique non linéaire. Dans le cadre d'une description classique, la propagation de la lumière dans un milieu est décrite par les équations de Maxwell complétées d'équations de la mécanique. Jusqu'ici on supposait que les équations de mécanique étaient linéaires; par conséquent, le système d'équations dans son ensemble était lui aussi supposé linéaire. La linéarité du système d'équations implique que les ondes lumineuses ayant des caractéristiques (par exemple des pulsations) différentes se propagent dans le milieu indépendemment l'une de l'autre, c'est-à-dire que le principe de superposition des ondes lumineuses est observé. Une telle situation correspond à l'optique linéaire.

Avec l'apparition des lasers capables de produire des faisceaux de lumière suffisamment puissants l'on a dû prendre en compte la dépendance des caractéristiques optiques du milieu vis-à-vis de l'intensité du champ d'onde lumineuse. Cela signifie en particulier qu'au lieu de l'équation de mécanique linéaire (4.3.2), on doit considérer une relation plus générale

$$P_i = \sum_k \alpha_{ik}(\mathbf{E})\, E_k. \tag{5.1.1}$$

En développant α_{ik} (**E**) en série de puissances de l'intensité du champ d'onde lumineuse, écrivons en première approximation

$$\alpha_{ik}(\mathbf{E}) \approx \alpha_{ik} + \sum_j \chi_{ikj} E_j. \tag{5.1.2}$$

Il en résulte que l'équation de mécanique (5.1.1) prend la forme

$$P_i = \sum_k \alpha_{ik} E_k + \sum_k \sum_j \chi_{ikj} E_k E_j. \tag{5.1.3}$$

Ainsi, l'équation de mécanique est devenue non linéaire. Dans cette équation, α_{ik} sont les composantes du tenseur de susceptibilité linéaire, χ_{ikj} les composantes du tenseur de susceptibilité non linéaire; elles seront examinées avec plus de détails au § 5.2. Dans les cas qui exigent que l'on ait recours aux équations de mécanique non linéaires on dit que l'on a un milieu non linéaire.

La non-linéarité des équations de mécanique entraîne naturellement la non-linéarité de tout le système des équations qui décrivent la propagation des ondes lumineuses dans un milieu. La principale conséquence de cette non-linéarité est qu'on doit abandonner le principe de superposition des ondes lumineuses: maintenant, en se propageant dans le milieu, les ondes lumineuses interagissent l'une avec l'autre, ce qui se manifeste par un échange d'énergie entre les différentes ondes, par l'apparition de certaines ondes entraînant l'affaiblissement des autres ondes, etc. Une telle situation correspond à l'optique non linéaire.

Soulignons que l'optique non linéaire est fondée sur la non-linéarité des équations de mécanique [du type de (5.1.3)] qui explique

toute une série de phénomènes optiques non linéaires spécifiques. Ces phénomènes se manifestent lorsqu'un rayonnement suffisamment intense se propage dans le milieu. En définissant l'objet de l'optique non linéaire on peut dire qu'elle étudie les variations des propriétés optiques de la substance en fonction de l'intensité du champ d'onde lumineuse ainsi que les phénomènes optiques non linéaires qui sont dus à ces variations et reflètent les particularités de la propagation des faisceaux de lumière puissants dans des milieux et les différents effets d'interaction des ondes lumineuses.

Simplifications faites lors de l'examen des équations de mécanique. Pour le traitement des équations de mécanique on procède généralement à certaines simplifications. En prenant pour exemple l'équation qu'on a rencontrée plusieurs fois dans le texte et qui lie la polarisation **P** du milieu et l'intensité **E** du champ d'onde, précisons en quoi résident ces simplifications et comment elles influent sur la forme de l'équation. Rappelons que cette équation de mécanique se décrit par les différentes expressions [voir (4.2.27), (4.2.38), (4.2.40), (4.2.46), (4.2.49), (4.3.2), (5.1.3)].

Sa représentation la plus simple a la forme de (4.2.27):

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}.$$

Les simplifications admises dans ce cas consistent à négliger: a) l'anisotropie du milieu, b) les dispersions temporelle et spatiale, c) la non-linéarité du milieu. Autrement dit, l'expression (4.2.27) suppose un milieu isotrope, non dispersif et linéaire. Cela correspond au cas où un rayonnement caractérisé par une fréquence relativement peu élevée et une intensité relativement faible se propage dans un gaz, un liquide ou un cristal à symétrie cubique.

Si l'on passe à un milieu optiquement anisotrope, on doit prendre au lieu de (4.2.27) l'équation (4.3.2):

$$P_i = \sum_k \alpha_{ik} E_k.$$

Cette dernière équation tient compte de l'anisotropie du milieu, alors que la dispersion et la non-linéarité sont toujours négligées.

Lorsqu'on ne tient compte que de la dispersion temporelle, l'équation (4.2.27) se transforme en l'équation (4.2.38):

$$\mathbf{P}(t) = \int_0^\infty \alpha(\tau)\, \mathbf{E}(t-\tau)\, d\tau.$$

Dans le cas d'un rayonnement monochromatique ($\mathbf{E} = \mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t}$) il est plus commode de mettre cette dernière équation sous la forme (4.2.40):

$$\mathbf{P}_\omega = \alpha(\omega)\, \mathbf{E}_\omega.$$

Lorsqu'on prend en compte tant la dispersion temporelle que la dispersion spatiale, on passe de l'équation (4.2.27) à (4.2.49):

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \int\int \alpha(\rho, \tau)\, \mathbf{E}(\mathbf{r}-\rho, t-\tau)\, d\rho\, d\tau.$$

Rappelons que la dispersion devient plus importante lorsque la fréquence de rayonnement s'élève.

Si l'on veut tenir compte de l'anisotropie et de la non-linéarité du milieu tout en négligeant la dispersion), l'équation (4.2.27) doit être remplacée par

l'équation (5.1.3) :

$$P_i = \sum_k \alpha_{ik} E_k + \sum_k \sum_j \chi_{ikj} E_k E_j.$$

Dans le cas le plus général, il convient de tenir compte des trois facteurs — l'anisotropie, la dispersion et la non-linéarité du milieu — et de « réunir » les équations (4.2.49) et (5.1.3) en une seule. Dans ce cas, l'équation de mécanique considérée peut s'écrire sous la forme

$$P_i(\mathbf{r}, t) = \sum_k \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{t} dt' \alpha_{ik}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') \times$$
$$\times E_k(\mathbf{r}', t') + \sum_k \sum_j \int d\mathbf{r}' \int d\mathbf{r}'' \int_{-\infty}^{t} dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \times$$
$$\times \chi_{ikj}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t'; \mathbf{r}'', t'') E_k(\mathbf{r}', t') E_j(\mathbf{r}'', t'') \qquad (5.1.4)$$

Phénomènes optiques non linéaires. Caractérisons brièvement certains des phénomènes optiques non linéaires qui peuvent s'observer lorsqu'un faisceau lumineux suffisamment intense se propage dans un milieu.

Redressement optique. Il y a création, dans le milieu, d'un champ électrique statique dont l'intensité est proportionnelle à celle de l'onde lumineuse.

Génération d'harmoniques optiques. Il s'agit de la création dans le milieu, à partir d'une onde lumineuse de pulsation ω, des ondes lumineuses de pulsation 2ω (deuxième harmonique), de pulsation 3ω (troisième harmonique), etc.

Génération paramétrique de lumière. En dépensant une fraction de l'énergie d'une onde lumineuse de pulsation ω on excite dans le milieu deux nouvelles ondes lumineuses de pulsation ω_1 et $\omega - \omega_1$. Au gré de l'expérimentateur, on peut assurer une variation continue (ou comme on dit, un réglage continu) de la pulsation ω_1 dans les limites de zéro à ω.

Autofocalisation de la lumière. Lorsque l'intensité de l'onde lumineuse atteint une certaine valeur de seuil, on observe la contraction du faisceau lumineux en un « filament » fin. Ce phénomène est d'autant plus impressionnant qu'en se propageant dans un milieu les faisceaux lumineux d'intensité ordinaire s'élargissent, « s'étalent » et s'affaiblissent. Ici, au contraire, tout se passe comme si le faisceau lumineux se focalisait ; au lieu de se dissiper, son énergie se concentre dans les limites d'un « canal lumineux » suffisamment étroit.

Diffusion stimulée de la lumière. Il existe plusieurs phénomènes de diffusion stimulée de la lumière. Indiquons deux d'entre eux : la diffusion connue sous le nom d'effet Raman-Mandelstam-Landsberg stimulé (que nous noterons en abrégé l'effet RMLS) et la diffu-

sion portant le nom d'effet Mandelstam-Brillouin stimulé (que nous noterons l'effet MBS). Lorsque l'intensité de l'onde lumineuse de départ de pulsation ω atteint une certaine valeur de seuil, il se produit dans le milieu une excitation soit de vibrations intramoléculaires intenses (dans le cas de l'effet RMLS) soit d'ondes acoustiques intenses (dans le cas de l'effet MBS). L'interaction entre l'onde lumineuse et ces types de mouvement a pour effet de provoquer l'apparition d'ondes lumineuses supplémentaires (d'ondes satellites) de pulsation $\omega \pm n\omega_1$, où n sont des entiers et ω_1 est la fréquence caractéristique soit des vibrations intramoléculaires (dans le cas de l'effet RMLS) soit du spectre de fréquences des vibrations normales du réseau (dans le cas de l'effet MBS). On observe généralement la création de plusieurs satellites dont l'intensité est comparable à celle de l'onde de départ.

Disparition de la limite rouge de l'effet photo-électrique. Lorsque l'intensité de l'onde lumineuse atteint une valeur suffisamment grande, l'effet photo-électrique externe se manifeste pour des fréquences qui sont plusieurs fois inférieures au seuil de fréquence photo-électrique ω_0.

Obscurcissement du milieu. Un milieu optiquement transparent à un rayonnement relativement peu intense devient opaque à un rayonnement intense.

Eclaircissement du milieu. Un milieu opaque à un rayonnement relativement peu intense devient transparent (s'éclaircit) à un rayonnement intense.

Effet de saturation. Lorsque le rayonnement lumineux se propage dans un milieu contenant des centres à inversion de populations, il peut se trouver amplifié si les processus d'émission stimulée l'emportent sur les processus d'absorption (voir § 2.1). Au fur et à mesure que l'intensité du rayonnement augmente, les populations des niveaux de travail des centres actifs s'égalisent et l'on observe un effet de saturation : la croissance de l'intensité du rayonnement se ralentit et prend pratiquement fin. Cet effet joue un rôle décisif dans le processus de génération d'un rayonnement laser.

Phénomènes optiques non linéaires et processus à plusieurs photons. Prenons à titre d'exemple le phénomène de génération du deuxième harmonique. Dans ce cas, l'interaction entre les ondes lumineuses de pulsation ω a pour effet de provoquer l'apparition d'une onde de pulsation 2ω. Ce processus d'interaction des ondes peut être exprimé, d'une façon naturelle, dans le langage de « mécanique quantique » (de photons) : il se produit une absorption des photons dans les états d'énergie $\hbar\omega$ et une émission des photons dans les états d'énergie $2\hbar\omega$. Autrement dit, le phénomène de génération du deuxième harmonique est fondé sur des processus à trois photons, dont chacun comporte l'annihilation de deux photons

d'énergie $\hbar\omega$ et la création d'un photon d'énergie $2\hbar\omega$. L'exemple que nous considérons illustre la proposition générale: dans une description quantique, les phénomènes optiques non linéaires doivent être considérés comme des processus à plusieurs photons.

Les processus à plusieurs photons ont été étudiés au deuxième chapitre; les méthodes qui ont été développées dans ce chapitre peuvent être utilisées lors de la description quantique de divers phénomènes optiques non linéaires. C'est ainsi, en particulier, que les résultats obtenus pour les processus cohérents à trois photons (voir § 2.7) peuvent être appliqués à l'étude quantique des phénomènes optiques non linéaires tels que la génération du deuxième harmonique et la génération paramétrique de la lumière. Les méthodes exposées dans l'étude de l'effet Raman-Mandelstam-Landsberg (voir § 2.6) s'avèrent parfaitement applicables aussi bien à l'effet RMLS qu'à l'effet MBS. Pourtant, on doit tenir compte du fait que maintenant les transitions dans la substance qui interagit avec la lumière s'effectuent non pas entre les états électroniques mais entre les états vibrationnels de la molécule (dans l'effet RMLS) ou entre les états vibrationnels du réseau cristallin, c'est-à-dire dans le spectre de phonons (dans l'effet MBS). Dans ce dernier cas, le processus ne fait pas intervenir deux particules mais trois: un photon est absorbé, un deuxième est émis et un troisième est émis ou absorbé.

Certains phénomènes optiques non linéaires ne se prêtent pas en principe à une description classique. Dans un tel cas, le phénomène doit être étudié à partir de la théorie quantique soit comme un processus à plusieurs photons soit comme l'ensemble des processus à un seul photon (processus à un seul photon multiple). C'est ainsi par exemple que le phénomène de la disparition de la limite rouge de l'effet photo-électrique externe a son origine dans les processus d'absorption à deux photons, à trois photons, etc., de la lumière; ce phénomène est appelé effet photo-électrique à plusieurs quanta. L'énergie (la fréquence) du photon unique pour laquelle l'effet photo-électrique peut se manifester est d'autant plus basse que le nombre de photons absorbés simultanément est plus grand. L'absorption à plusieurs photons de la lumière est aussi à la base d'un autre phénomène d'optique non linéaire, le phénomène d'obscurcissement du milieu. Supposons qu'une interaction se produise entre les atomes du milieu ayant des niveaux énergétiques E_1 et E_2 et les photons d'énergie $\hbar\omega = (E_2 - E_1)/2$. L'énergie d'un tel photon unique est insuffisante pour assurer une transition quantique; aussi dans les conditions habituelles, le milieu est transparent à un tel rayonnement. Pourtant, si l'intensité du rayonnement est suffisamment élevée, les processus comportant l'absorption de deux photons à la fois deviennent probables; dans ce cas la transition $E_1 \to E_2$ s'avère possible. Il en résultera l'absorption du rayonnement par les atomes: le milieu devient opaque.

Un exemple de processus multiple à un seul photon est fourni par le phénomène optique non linéaire d'éclaircissement d'un milieu. Supposons que les atomes du milieu (niveaux E_1 et E_2) entrent en interaction avec des photons d'énergie $\hbar\omega = E_2 - E_1$. Les photons sont absorbés et les atomes effectuent la transition $E_1 \to E_2$: le milieu est opaque au rayonnement considéré. Si le niveau E_2 se caractérise par un temps de relaxation élevé, tous les atomes du milieu peuvent, en présence d'un faisceau lumineux suffisamment intense,

passer au niveau E_2 par suite de l'absorption des photons. Finalement, le milieu perdra sa propriété d'absorber les photons, c'est-à-dire deviendra transparent au rayonnement donné. Un autre exemple de processus multiple à un seul photon est fourni par le phénomène optique non linéaire de saturation qui sera étudié en détail plus loin au § 5.6.

Particularités des phénomènes non linéaires dans le domaine optique. Signalons les particularités des phénomènes optiques non linéaires dans le domaine optique en vue de comparer ce dernier avec le domaine traditionnel des fréquences radio-électriques.

Premièrement, dans le domaine optique, l'interaction a lieu, dans un certain sens, entre les champs (d'ondes lumineuses) eux-mêmes qui se propagent au sein d'un milieu non linéaire. C'est ainsi par exemple que lors de la génération paramétrique de la lumière, on effectue directement la commande de fréquence des ondes lumineuses: une onde de pulsation ω transmet une partie de son énergie aux ondes de pulsations ω_1 et $\omega - \omega_1$. Quant au domaine radio-électrique, l'échange d'énergie entre les différentes fréquences s'y produit non pas au « niveau des champs » mais au « niveau des courants » qui sont des sources de champs; dans les oscillateurs paramétriques, on règle la fréquence du courant dans le montage à deux circuits correspondant, en faisant varier l'une des capacités de circuit oscillant.

Deuxièmement, dans le domaine optique, les phénomènes non linéaires (y compris le processus de génération optique) se déroulent dans des milieux naturels: cristaux, liquides, gaz. Quant au domaine radio-électrique, la notion de « milieu non linéaire » y est pratiquement inexistante. Pour pouvoir observer les phénomènes non linéaires dans le domaine des fréquences radio-électriques on a recours à des éléments et des dispositifs spéciaux; ces phénomènes sont observés dans les circuits oscillants, les tubes électroniques, etc.

Troisièmement, les propriétés corpusculaires (quantiques) du rayonnement peuvent se manifester nettement dans le domaine optique. Ces propriétés sont à l'origine de toute une série de phénomènes non linéaires qui n'ont pas d'analogues dans le domaine radio-électrique; ce sont par exemple la disparition de la limite rouge de l'effet photo-électrique externe, l'obscurcissement et l'éclaircissement du milieu.

Les phénomènes optiques non linéaires peuvent seulement se produire dans un milieu non linéaire; et cette non-linéarité ne se manifeste que lorsque le milieu est traversé par un rayonnement optique intense. On conçoit donc pourquoi la naissance réelle de l'optique non linéaire est liée à l'avènement des sources d'un tel rayonnement qui sont les lasers. L'exemple de l'optique non linéaire montre que l'apparition des lasers a provoqué une véritable « révolution » dans l'optique. Il s'est trouvé que les phénomènes non linéaires sont caractéristiques non seulement du domaine radio-

électrique mais également du domaine optique, que dans ce dernier ils présentent plusieurs traits spécifiques et que le tableau général des phénomènes non linéaires est plus riche dans le domaine optique que dans le domaine des fréquences radio-électriques.

Optique non linéaire et électro-optique. Comme cela a été dit plus haut, l'optique non linéaire étudie les effets dus à la variation des propriétés du milieu sous l'action d'un champ d'onde lumineuse. Quant à l'électro-optique (voir § 4.4), elle considère les effets liés à la variation des propriétés du milieu sous l'action d'un champ électrique extérieur. Il est évident que les effets envisagés en optique non linéaire (au moins ceux d'entre eux qui admettent une description classique) s'apparentent par leur nature physique aux effets étudiés dans l'électro-optique. Ces effets sont simplement dus à des champs différents : l'optique non linéaire a affaire à un champ d'onde lumineuse [pour simplifier, il sera supposé harmonique : $\mathbf{E}^{\omega} \cos(\omega t)$] et l'électro-optique à un champ électrique statique (ou quasi statique) extérieur $\mathbf{E}^0$.

Cela signifie qu'au sens le plus général, les phénomènes optiques non linéaires comprennent aussi les phénomènes électro-optiques (en particulier, le phénomène de Kerr et l'effet Pockels). Un tel mode de penser de la notion de phénomènes optiques non linéaires s'est montré d'une grande fécondité parce qu'il permet de considérer la situation la plus générale, celle où les propriétés du milieu varient à la fois sous l'effet d'un champ extérieur et d'un champ d'onde lumineuse [$\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \mathbf{E}^{\omega} \cos(\omega t)$]. Comme il sera montré au § 5.2, des effets supplémentaires peuvent se produire dans ce cas sous l'action conjuguée des deux champs électriques. De tels effets doivent être considérés comme étant la conséquence d'une « interférence » particulière de l'optique non linéaire et de l'électro-optique.

Ainsi, dans l'ensemble des divers phénomènes optiques non linéaires il convient de distinguer : a) les phénomènes non linéaires d'origine purement optique se rapportant à l'optique non linéaire proprement dite ; b) les phénomènes non linéaires d'origine électrique qui relèvent de l'électro-optique ; c) les phénomènes non linéaires d'origine électro-optique qui sont dus à « l'interférence » de l'optique non linéaire et de l'électro-optique indiquée plus haut.

5.2. Milieux non linéaires et polarisation non linéaire

Les phénomènes optiques non linéaires sont observés dans les milieux non linéaires, c'est-à-dire dans des milieux qui sont régis par des équations de mécanique non linéaires. Il convient de considérer que la cause des phénomènes optiques non linéaires réside dans la polarisation non linéaire du milieu.

Milieux non linéaires. Au lieu de (5.1.3) nous utiliserons pour un cristal non linéaire une relation plus générale faisant intervenir des termes cubiques en intensité du champ :

$$P_i = \sum_k \alpha_{ik} E_k + \sum_k \sum_j \chi_{ikj} E_k E_j + \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm} E_k E_j E_m. \quad (5.2.1)$$

La grandeur

$$P_i^{\mathrm{l}} = \sum_k \alpha_{ik} E_k \quad (5.2.2)$$

est appelée polarisation linéaire du milieu et la grandeur

$$P_i^{\mathrm{nl}} = \sum_k \sum_j \chi_{ikj} E_k E_j + \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm} E_k E_j E_m \quad (5.2.3)$$

est désignée sous le nom de polarisation non linéaire du milieu. Dans ces expressions, α_{ik} sont les composantes du tenseur de susceptibilité linéaire (du tenseur de rang 2), χ_{ikj} et θ_{ikjm} les composantes des tenseurs de susceptibilité non linéaire (des tenseurs de rang 3 et 4 respectivement). Les tenseurs χ et θ sont des caractéristiques optiques qui décrivent les propriétés non linéaires du cristal considéré.

Dans le cas des cristaux à centre de symétrie ainsi que pour des corps isotropes (liquides et gaz), le tenseur χ est égal à zéro. Cette conclusion découle des considérations de symétrie. Effectuons une opération d'inversion : $x \to -x$, $y \to -y$, $z \to -z$. Dans ce cas, toutes les composantes des vecteurs **P** et **E** changent de signe ; quant aux composantes χ_{ikj}, qui sont des caractéristiques d'un corps à centre de symétrie, elles ne peuvent pas changer de signe. Par suite de l'inversion la relation $P_i = \sum_k \sum_j \chi_{ikj} E_k E_j$ doit prendre la forme : $-P_i = \sum_k \sum_j \chi_{ikj} E_k E_j$. Il en résulte que $P_i = -P_i$, c'est-à-dire $P_i = 0$. On a ainsi $\chi_{ikj} = 0$.

Au § 4.4 il a été dit que l'effet Pockels ne se manifeste pas dans des corps ayant un centre de symétrie. A ce propos il est utile de souligner la liaison directe entre l'existence d'un tenseur χ_{ikj} non nul et la possibilité de production de l'effet Pockels. En effet, suivant (5.2.3) et (4.3.3), on a

$$\varepsilon_{ik} = \delta_{ik} + 4\pi\alpha_{ik} + 4\pi \sum_j \chi_{ikj} E_j + 4\pi \sum_j \sum_m \theta_{ikjm} E_j E_m. \quad (5.2.4)$$

On en déduit, en première approximation en champ,

$$\varepsilon_{ik} = \delta_{ik} + 4\pi\alpha_{ik} + 4\pi \sum_j \chi_{ikj} E_j. \quad (5.2.5)$$

Il n'est pas difficile de voir que cette dernière relation n'est rien d'autre que la relation (4.4.10), si l'on introduit les notations $\delta_{ik} + 4\pi\alpha_{ik} = \varepsilon'_{ik}$; $4\pi\chi_{ikj} = \beta_{ikj}$. Or, si en vertu de la symétrie du

corps, $\chi_{ikj} = 0$, il convient de considérer dans (5.2.4) les termes quadratiques en champ, ce qui correspond au phénomène de Kerr.

Si l'on passe aux corps isotropes (liquides et gaz), il convient, suivant les remarques faites, d'exclure dans l'expression de la polarisation non linéaire le terme quadratique en champ ($\chi = 0$). Dans ce cas, l'expression (5.2.1) se réduit à

$$\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E} + \theta E^2\mathbf{E}. \tag{5.2.6}$$

Ainsi, dans le cas général, l'équation de mécanique non linéaire se décrit par l'expression (5.2.1) valable pour un cristal. Lorsqu'on passe aux liquides ou aux gaz, les tenseurs de susceptibilités se transforment en des grandeurs scalaires correspondantes et $\chi = 0$. Si les termes cubiques en champ intervenant dans l'expression (5.2.1) peuvent être négligés en raison de leur petitesse, on dit que l'on a un milieu non linéaire quadratique. Dans le cas où, par suite de la symétrie, les termes quadratiques en champ n'apparaissent pas dans l'expression (5.2.1), on dit que l'on a un milieu non linéaire cubique. Les liquides et les gaz sont des milieux non linéaires cubiques.

Polarisations non linéaires statique et variable considérées comme des grandeurs scalaires. Passons en revue la polarisation non linéaire d'un milieu au cas de l'action simultanée d'un champ constant extérieur et d'une onde monochromatique. Supposons, pour simplifier, que les deux champs ont la même direction de sorte qu'on peut utiliser une somme scalaire

$$E = E^0 + E^\omega \cos(\omega t). \tag{5.2.7}$$

Bornons-nous à tenir compte de la variation de la polarisation en fonction du temps seulement, ce qui permet d'utiliser une approximation scalaire dans le cadre de laquelle les expressions (5.2.2) et (5.2.3) se mettent sous la forme

$$P^{\mathrm{l}} = \alpha E, \tag{5.2.8}$$

$$P^{\mathrm{nl}} = \chi E^2 + \theta E^3 \tag{5.2.9}$$

(en se servant de l'approximation scalaire on ne devra pas oublier que la valeur de χ ne peut être différente de zéro que dans les cristaux). En introduisant (5.2.7) dans (5.2.8) et (5.2.9), on obtient

$$P^{\mathrm{l}} = \alpha E^0 + \alpha E^\omega \cos(\omega t), \tag{5.2.10}$$

$$P^{\mathrm{nl}} = P^0 + P^\omega \cos(\omega t) + P^{2\omega} \cos(2\omega t) + P^{3\omega} \cos(3\omega t), \tag{5.2.11}$$

où

$$P^0 = \chi E^0 E^0 + \theta E^0 E^0 E^0 + {}^3/_2 \theta E^0 E^\omega E^\omega + {}^1/_2 \chi E^\omega E^\omega, \quad (5.2.12)$$

$$P^\omega = 2\chi E^0 E^\omega + 3\theta E^0 E^\omega + {}^3/_4 \theta E^\omega E^\omega E^\omega, \quad (5.2.13)$$

$$P^{2\omega} = {}^3/_2 \theta E^0 E^\omega E^\omega + {}^1/_2 \chi E^\omega E^\omega, \quad (5.2.14)$$

$$P^{3\omega} = {}^1/_4 \theta E^\omega E^\omega E^\omega. \quad (5.2.15)$$

Dans un milieu linéaire, la réponse (la polarisation) suit entièrement la « forme » du champ agissant sur ce milieu, alors que dans un milieu non linéaire elle ne suit pas cette « forme ».

La polarisation d'un milieu non linéaire ($P^l + P^{nl}$) se décompose en quatre constituants : une polarisation statique qui comporte une composante linéaire (αE^0) et une composante non linéaire (P^0) ; un premier harmonique comportant une composante linéaire [$\alpha E^\omega \cos(\omega t)$] et une composante non linéaire [$P^\omega \cos(\omega t)$] ; un deuxième harmonique [$P^{2\omega} \cos(2\omega t)$] dû à la seule polarisation non linéaire ; un troisième harmonique [$P^{3\omega} \cos(3\omega t)$] dû lui-aussi à la seule polarisation non linéaire. Chacun de ces quatre constituants (sauf le troisième harmonique) se décompose à son tour en plusieurs termes qui diffèrent l'un de l'autre par la susceptibilité non linéaire (χ ou θ), ainsi que par la nature de leur origine (optique, électrique ou opto-électrique). C'est ainsi que la polarisation statique non linéaire se décompose en quatre termes [voir (5.2.12)], le premier harmonique non linéaire en trois termes [voir (5.2.13)] et le deuxième harmonique en deux termes [voir (5.2.14)]. Il n'est pas difficile de calculer qu'au total la polarisation non linéaire se décompose en dix termes. A chacun de ces termes répond un phénomène optique non linéaire déterminé. Il est évident que si l'on faisait intervenir dans l'expression (5.2.9) des termes d'ordre plus élevé en champ, le nombre de « termes non linéaires » possibles serait accru et l'on constaterait en particulier l'apparition d'harmoniques d'ordre supérieur.

Ces dix « termes non linéaires » sont groupés dans le *Tableau 6* conformément à leur nature et à leur origine. L'examen de ce tableau montre que quatre termes sont d'origine optique (ils sont dus à l'action d'un champ d'onde lumineuse), deux termes sont d'origine électrique (dus à l'action d'un champ constant extérieur) et quatre termes sont d'origine opto-électrique (dus à « l'interférence » du champ d'onde lumineuse et du champ extérieur). Pour la commodité des références, tous les termes figurant dans le tableau sont numérotés.

En appliquant le *Tableau 6* aux cristaux, il faut tenir compte de la nature tensorielle des susceptibilités non linéaires. C'est ainsi par exemple que le terme *8* doit être mis pour la *i*-ième composante

du vecteur polarisation sous la forme

$$P_i^{(8)} = 3/2 \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm} E_k^0 E_j^\omega E_m^\omega. \tag{5.2.16}$$

En outre, il est nécessaire de tenir compte de la dispersion temporelle des susceptibilités non linéaires. Comme il a été montré au § 4.2, dans le cas où l'équation de mécanique fait intervenir les

Tableau 6

Phénomènes		Polarisation non linéaire			
		statique	premier harmonique	deuxième harmonique	troisième harmonique
d'origine électrique	χ	1 $\chi E^0 E^0$	—	—	—
	θ	2 $\theta E^0 E^0 E^0$	—	—	—
d'origine opto-électrique	χ	—	5 $2\chi E^0 E^\omega$	—	—
	θ	3 $\frac{3}{2}\theta E^0 E^\omega E^\omega$	6 $3\theta E^0 E^0 E^\omega$	8 $\frac{3}{2}\theta E^0 E^\omega E^\omega$	—
d'origine optique	χ	4 $\frac{1}{2}\chi E^\omega E^\omega$	—	9 $\frac{1}{2}\chi E^\omega E^\omega$	—
	θ	—	7 $\frac{3}{4}\theta E^\omega E^\omega E^\omega$	—	10 $\frac{1}{4}\theta E^\omega E^\omega E^\omega$

amplitudes de la polarisation et des ondes, la dispersion temporelle signifie que les caractéristiques optiques du milieu dépendent de la fréquence [voir (4.2.40)]. Dans ces conditions, on doit avoir en vue que les composantes des tenseurs χ et θ dépendront aussi bien de la fréquence de variation de la polarisation que de la fréquence des ondes figurant dans cette équation. Dans l'exemple que nous considérons (le terme *8*), à la composante P_i correspond la pulsation 2ω, à la composante E_k^0 la pulsation 0 et aux composantes E_j^ω et E_m^ω la pulsation ω. Vu cette circonstance, il faut comparer deux suites : une suite de pulsations et une suite d'indices des composantes des vecteurs :

$$\{2\omega,\ 0,\ \omega,\ \omega\} \leftrightarrow \{i,\ j,\ k,\ m\}.$$

La suite de pulsations $\{2\omega, 0, \omega, \omega\}$ figure en tant qu'indice supérieur des composantes du tenseur de susceptibilité non linéaire. Il en résulte que l'expression (5.2.16) prend la forme

$$P_i^{(8)} = 3/2 \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm}^{2\omega 0\omega\omega} E_k^0 E_j^\omega E_m^\omega. \tag{5.2.17}$$

En appliquant le *Tableau 6* aux liquides et aux gaz, il convient d'avoir en vue que $\chi = 0$ (les termes *1*, *5*, *4* et *9* sont éliminés du tableau). De plus, il faut, dans ce cas aussi, tenir compte de la dispersion temporelle. Le terme *8* doit s'écrire dans ce cas sous la forme

$$P^{(8)} = 3/2\ \theta(2\omega, 0, \omega, \omega) E^0 E^\omega E^\omega. \tag{5.2.18}$$

En conclusion, remarquons que dans de nombreux cas on envisage les phénomènes optiques non linéaires en négligeant la dispersion spatiale.

Polarisation non linéaire statique. Ecrivons le terme *1* du *Tableau 6* sous la forme

$$P_i^{(1)} = \sum_k \sum_j \chi_{ikj}^{000} E_k^0 E_j^0. \tag{5.2.19}$$

Il est responsable de l'effet électro-optique linéaire (effet Pockels) dans un champ électrique constant extérieur. Dans les liquides cet effet ne se produit pas.

Ecrivons le terme *2* sous la forme

$$P_i^{(2)} = \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm}^{0000} E_k^0 E_j^0 E_m^0. \tag{5.2.20}$$

Il est responsable de l'effet électro-optique quadratique (phénomène de Kerr) dans un champ électrique constant extérieur. Pour un liquide, l'expression (5.2.20) prend la forme

$$P^{(2)} = \theta E^0 E^0 E^0. \tag{5.2.21}$$

Ecrivons le terme *3* sous la forme

$$P_i^{(3)} = 3/2 \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm}^{00\omega\omega} E_k^0 E_j^\omega E_m^\omega. \tag{5.2.22}$$

Il décrit la polarisation statique qui apparaît en cas de création du troisième harmonique en présence d'un champ constant extérieur. Dans les liquides, à ce terme correspond un phénomène dit d'orientation optique de molécules.

Mettons le terme *4* sous la forme

$$P_i^{(4)} = 1/2 \sum_k \sum_j \chi_{ikj}^{0\omega\omega} E_k^\omega E_j^\omega. \tag{5.2.23}$$

Il décrit la polarisation statique qui apparaît dans le cas de la production du deuxième harmonique en l'absence de champ constant

extérieur. Au § 5.1, ce phénomène a été mentionné comme un phénomène de redressement optique. Dans les liquides, il ne se manifeste pas.

Harmoniques de polarisation non linéaire. Les termes *5* à *10* donnent les différents harmoniques de polarisation non linéaire. Aux termes *5* et *6* correspondent des effets particuliers de Pockels et de Kerr dus à l'action conjuguée d'un champ extérieur appliqué au cristal et d'un champ d'onde lumineuse.

Mettons le terme *7* sous la forme

$$P_i^{(7)} = 3/4 \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm}^{\omega\omega\omega\omega} E_k^\omega E_j^\omega E_m^\omega. \tag{5.2.24}$$

Il décrit la variation d'indice de réfraction d'un cristal traversé par une onde lumineuse intense, ce qui a pour effet de provoquer l'apparition du phénomène d'autofocalisation de la lumière. Le phénomène d'autofocalisation se manifeste également dans les liquides et dans les gaz. Dans ce dernier cas, l'expression (5.2.24) se simplifie considérablement :

$$P^{(7)} = 3/4\ \theta(\omega) E^\omega E^\omega E^\omega. \tag{5.2.25}$$

Le terme *8* [voir (5.2.17)] décrit la génération du deuxième harmonique en présence d'un champ extérieur. C'est seulement la présence d'un champ extérieur qui permet d'observer la production du deuxième harmonique dans les liquides et dans les gaz. Dans les cristaux, le phénomène de production du deuxième harmonique est décrit aussi par le terme *9* :

$$P_i^{(9)} = 1/2 \sum_k \sum_j \chi_{ikj}^{2\omega\omega\omega} E_k^\omega E_j^\omega. \tag{5.2.26}$$

Dans ce cas, le champ extérieur est absent ; l'effet considéré n'est dû qu'à l'action du champ d'onde lumineuse.

Écrivons le terme *10* sous la forme

$$P_i^{(10)} = 1/4 \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm}^{3\omega\omega\omega\omega} E_k^\omega E_j^\omega E_m^\omega. \tag{5.2.27}$$

Il décrit le phénomène de production du troisième harmonique.

Interaction des ondes monochromatiques. Revenons à la « variante scalaire » de description de la polarisation non linéaire et, au lieu des expressions (5.2.9) et (5.2.7), considérons respectivement

$$P^{\text{nl}} = \chi E^2, \tag{5.2.28}$$

$$E = E^\omega \cos(\omega t) + E^\Omega \cos(\Omega t). \tag{5.2.29}$$

En portant (5.2.29) dans (5.2.28), nous obtenons une expression pour la polarisation non linéaire. On s'assure aisément que cette expres-

sion contient deux termes dus à l'interaction entre les ondes $E^{\omega} \cos(\omega t)$ et $E^{\Omega} \cos(\Omega t)$:

$$P^{\Omega+\omega} \cos[(\Omega+\omega)t] \quad \text{et} \quad P^{\Omega-\omega} \cos[(\Omega-\omega)t]$$

et que

$$P^{\Omega+\omega} = P^{\Omega-\omega} = \chi E^{\Omega} E^{\omega}. \tag{5.2.30}$$

Le passage à une description tensorielle nous donne

$$P_i^{\Omega\pm\omega} = \sum_k \sum_j \chi_{ikj}^{\Omega\pm\omega\Omega\omega} E_k^{\Omega} E_j^{\omega}. \tag{5.2.31}$$

Ainsi, l'interaction entre les ondes de pulsations Ω et ω dans un milieu non linéaire a pour effet de provoquer l'apparition d'ondes de pulsations $\Omega + \omega$ et $\Omega - \omega$. C'est ainsi que se trouve expliquée la génération paramétrique de la lumière.

Il est facile d'établir qu'il y a une analogie entre la relation (5.2.31) d'une part et les relations (5.2.26) et (5.2.23) d'autre part. Cette analogie permet d'affirmer que parmi les termes figurant dans le *Tableau 6* ce sont les termes du type *9* et *4* qui répondent à la génération paramétrique de la lumière.

Si la génération paramétrique de la lumière se produit en présence d'un champ extérieur, les termes du type *9* et *4* doivent être remplacés respectivement par des termes du type *8* et *3*. En utilisant les expressions obtenues pour les termes *8* et *3* [voir (5.2.17) et (5.2.22)], nous arrivons à la conclusion que la génération paramétrique de la lumière en présence d'un champ extérieur doit se décrire par une polarisation non linéaire

$$P_i^{\Omega\pm\omega} \sim \sum_k \sum_j \sum_m \theta_{ikjm}^{\Omega\pm\omega 0\Omega\omega} E_k^0 E_j^{\Omega} E_m^{\omega}. \tag{5.2.32}$$

La génération paramétrique de la lumière en présence d'un champ extérieur peut se produire non seulement dans les cristaux mais également dans des milieux isotropes.

Modèle de l'électron classique et susceptibilités non linéaires. Pour simplifier le calcul de la susceptibilité diélectrique on a recours au modèle de l'électron-oscillateur classique. Si l'oscillateur considéré est harmonique, on obtient la susceptibilité linéaire (voir § 4.5) ; pour le calcul des susceptibilités non linéaires il faut considérer un oscillateur anharmonique.

Soient **E** le champ électrique agissant sur les électrons-oscillateurs et n_e le nombre de ces électrons par unité de volume du gaz. Pour un oscillateur harmonique, l'équation du mouvement est de la forme [voir (4.5.6)]

$$m \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r} + m\gamma \frac{d}{dt} \mathbf{r} + m\omega_0^2 \mathbf{r} = -e\mathbf{E}. \tag{5.2.33}$$

Dans les cas des oscillations harmoniques, la force de rappel (de restauration) est proportionnelle à l'écart par rapport à la position d'équilibre (force $m\omega_0^2\mathbf{r}$). La prise en compte de l'anharmonicité des oscillations fait apparaître, dans l'expression de la force de rappel, des termes supplémentaires proportionnels aux degrés plus élevés de la quantité r. En raison des exigences de symétrie examinées au début de ce paragraphe, pour un milieu isotrope (en particulier, pour un gaz) ne sont possibles que des degrés impairs de la quantité r. Aussi la prise en compte de l'anharmonicité est-elle liée en première approximation à un terme supplémentaire proportionnel à r^3. Ainsi, on obtient pour un oscillateur anharmonique

$$m\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}+m\gamma\frac{d}{dt}\mathbf{r}+m\omega_0^2\mathbf{r}-q\mathbf{r}^3=-e\mathbf{E}, \tag{5.2.34}$$

où q est un paramètre qui décrit l'anharmonicité des oscillations.

Puis, en tenant compte du fait que la polarisation est le moment dipolaire de l'unité de volume ($\mathbf{P}=-en_e\mathbf{r}$), mettons les expressions (5.2.33) et (5.2.34) respectivement sous la forme

$$\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{P}+\gamma\frac{d}{dt}\mathbf{P}+\omega_0^2\mathbf{P}=\frac{e^2n_e}{m}\mathbf{E}, \tag{5.2.35}$$

$$\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{P}+\gamma\frac{d}{dt}\mathbf{P}+\omega_0^2\mathbf{P}-\frac{q}{e^2n_e^2m}\mathbf{P}^3=\frac{e^2n_e}{m}\mathbf{E}. \tag{5.2.36}$$

La solution de l'équation (5.2.35) donne la polarisation linéaire $\mathbf{P}^{\mathrm{l}}$ et respectivement la susceptibilité linéaire α. La solution de l'équation (5.2.36) est la somme des polarisations linéaire et non linéaire :

$$\mathbf{P}=\mathbf{P}^{\mathrm{l}}+\mathbf{P}^{\mathrm{nl}}. \tag{5.2.37}$$

On la cherche généralement en supposant que le terme cubique est nettement plus petit que le terme linéaire (la polarisation non linéaire est bien inférieure à la polarisation linéaire). Dans ce cas on admet de façon approchée que

$$\mathbf{P}^3\approx(\mathbf{P}^{\mathrm{l}})^3. \tag{5.2.38}$$

On trouve la polarisation linéaire $\mathbf{P}^{\mathrm{l}}$ en résolvant l'équation (5.2.35) puis on la porte dans (5.2.37) et (5.2.38) et on introduit dans (5.2.36) les résultats obtenus pour $\mathbf{P}$ et $\mathbf{P}^3$. Finalement on obtient pour $\mathbf{P}^{\mathrm{nl}}$ l'équation approchée suivante :

$$\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{P}^{\mathrm{nl}}+\gamma\frac{d}{dt}\mathbf{P}^{\mathrm{nl}}+\omega_0^2\mathbf{P}^{\mathrm{nl}}=\frac{q}{e^2n_e^2m}(\mathbf{P}^{\mathrm{l}})^3. \tag{5.2.39}$$

Une telle manière de procéder correspond à la méthode des approximations successives : d'abord, on cherche la solution d'une équation linéaire et ensuite on l'utilise pour une représentation approchée de la non-linéarité dans une équation non linéaire.

Soit $\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\omega} \cos(\omega t)$ et supposons que la pulsation ω se situe loin de la pulsation caractéristique ω_0 de sorte que $\gamma = 0$. Dans ce cas on a [voir par exemple (4.5.34)]

$$\alpha(\omega) = e^2 n_e / m(\omega_0^2 - \omega^2), \tag{5.2.40}$$

$$\mathbf{P}^{\mathrm{l}} = \alpha(\omega)\mathbf{E} = e^2 n_e \mathbf{E}^{\omega} \cos(\omega t)/m(\omega_0^2 - \omega^2). \tag{5.2.41}$$

En introduisant (5.2.41) dans (5.2.39), on trouve (pour $\gamma = 0$)

$$\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{P}^{\mathrm{nl}} + \omega_0^2 \mathbf{P}^{\mathrm{nl}} = \frac{q\alpha^3(\omega)}{e^2 n_e^2 m}(E^{\omega})^2 \mathbf{E}^{\omega} \cos^3(\omega t). \tag{5.2.42}$$

Puisque $\cos^3\varphi = \frac{3}{4}\cos\varphi + \frac{1}{4}\cos(3\varphi)$, il convient de chercher la solution pour $\mathbf{P}^{\mathrm{nl}}$ sous la forme de deux harmoniques :

$$\mathbf{P}^{\mathrm{nl}} = \mathbf{P}^{\omega}(t) + \mathbf{P}^{3\omega}(t) = \mathbf{P}^{\omega}\cos(\omega t) + \mathbf{P}^{3\omega}\cos(3\omega t).$$

Dans ce cas, au lieu de (5.2.42) il faut considérer les équations

$$\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{P}^{\omega}(t) + \omega_0^2 \mathbf{P}^{\omega}(t) = \frac{3q\alpha^3(\omega)(E^{\omega})^2}{4e^2 n_e^2 m}\mathbf{E}^{\omega}\cos(\omega t), \tag{5.2.43}$$

$$\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{P}^{3\omega}(t) + \omega_0^2 \mathbf{P}^{3\omega}(t) = \frac{q\alpha^3(\omega)(E^{\omega})^2}{4e^2 n_e^2 m}\mathbf{E}^{\omega}\cos(3\omega t). \tag{5.2.44}$$

On en déduit

$$\mathbf{P}^{\omega} = \mathbf{E}^{\omega}\frac{3q\alpha^3(\omega)(E^{\omega})^2}{4e^2 n_e^2 m(\omega_0^2 - \omega^2)}, \tag{5.2.45}$$

$$\mathbf{P}^{3\omega} = \mathbf{E}^{\omega}\frac{q\alpha^3(\omega)(E^{\omega})^2}{4e^2 n_e^2 m(\omega_0^2 - 9\omega^2)}. \tag{5.2.46}$$

Le résultat (5.2.45) décrit le « terme » *7* du *Tableau 6* ; dans ces conditions [compte tenu de (5.2.40)] on trouve

$$\theta(\omega, \omega) = n_e q e^4 / m^4 (\omega_0^2 - \omega^2)^4. \tag{5.2.47}$$

Le résultat (5.2.46) décrit le « terme » *10* du *Tableau 6* ; dans ces conditions on a

$$\theta(3\omega, \omega) = n_e q e^4 / m^4 (\omega_0^2 - \omega^2)^3 (\omega_0^2 - 9\omega^2). \tag{5.2.48}$$

Susceptibilités non linéaires de divers milieux. En calculant les susceptibilités non linéaires il est nécessaire de tenir compte, dans chaque cas concret, de la contribution due à divers types de mouvement dans le milieu considéré et des particularités de la dynamique atomique de ce milieu. Si l'on décrit les divers types de mouvements (électroniques, intramoléculaires, de réseau) de façon approchée à l'aide des modèles des oscillateurs, c'est l'anharmonicité de ces oscillateurs qui doit apporter chaque fois sa contribution à la susceptibilité non linéaire. Dans les cas réels, le problème du calcul

des susceptibilités non linéaires s'avère assez compliqué et exige pour sa résolution qu'on utilise l'appareil moderne de la physique du solide ainsi que les différentes méthodes approchées.

Dans le cas des diélectriques solides, le mouvement des électrons à l'intérieur des bandes n'apporte aucune contribution à la susceptibilité; pour évaluer cette dernière, il suffit de tenir compte seulement des transitions des électrons entre bandes. Les calculs montrent que dans ce cas

$$\chi \sim a^2/e, \quad \theta \sim a^4/e^2, \tag{5.2.49}$$

où a est la constante du réseau. Généralement, on introduit la grandeur $E_a = e/a^2$ appelée champ atomique. C'est la valeur caractéristique du champ électrique à la distance a du noyau. Les évaluations (5.2.49) peuvent alors s'écrire sous la forme

$$\chi \sim 1/E_a, \quad \theta \sim 1/E_a^2. \tag{5.2.50}$$

Dans les semi-conducteurs, la bande interdite est moins large que dans les diélectriques; il en résulte que les transitions entre bandes jouent un rôle plus important. En même temps, la contribution apportée par les transitions électroniques à l'intérieur des bandes devient considérable. Ces circonstances ont pour effet une réduction des champs atomiques et, comme conséquence, une croissance notable des susceptibilités non linéaires dans le cas des semi-conducteurs.

Dans les cristaux magnétiques, une contribution importante aux susceptibilités non linéaires peut être apportée par les magnons. Dans ce cas, les évaluations de χ et θ peuvent s'écrire sous la forme

$$\chi \sim a^2c/ev_1 \sim (c/v_1)/E_a, \quad \theta \sim (c/v_1)^2/E_a^2, \tag{5.2.51}$$

v_1 étant la vitesse caractéristique de l'électron dans l'atome ($v_1 \approx \approx \hbar/ma$).

Les susceptibilités non linéaires liées à la prise en compte des phonons peuvent être représentées sous la forme

$$\chi \sim \omega_1/E_a\Delta\omega, \quad \theta \sim \omega_1/E_a^2\Delta\omega, \tag{5.2.52}$$

où $\Delta\omega$ est la largeur du spectre de phonons et ω_1 la pulsation de transition dans le spectre de phonons considéré dans le phénomène non linéaire donné.

5.3. Conditions de conversion lumière-lumière dans les processus cohérents

Processus cohérents et processus incohérents. Dans les cas où l'interaction entre une onde lumineuse et la substance a pour effet de provoquer l'apparition de nouvelles ondes lumineuses (ondes secondaires) on dit qu'il y a conversion de la lumière en lumière.

Ces processus de conversion lumière-lumière sont fort variés : photoluminescence, génération de rayonnement laser par excitation (pompage) optique du milieu actif, génération d'harmoniques optiques, génération paramétrique de lumière, etc.

Les processus de conversion de lumière en lumière peuvent se répartir assez nettement en deux groupes : les processus cohérents et les processus incohérents. Passons en revue les différences qui existent entre ces processus.

Première différence. Dans les processus incohérents d'intraction entre la lumière et la substance, l'état de cette dernière change par suite des diverses transitions qui conduisent soit à la population soit à la dépopulation (à la destruction) des niveaux d'énergie des atomes, des ions et des molécules. Au cours de ces processus, il y a d'abord une interaction entre l'onde lumineuse de départ (l'onde de pompage) et la substance, dont résultent des transitions déterminées dans la substance ; ce n'est qu'après que les nouvelles transitions dans la substance font apparaître des ondes lumineuses secondaires. Les actes d'interaction entre l'onde de pompage et la substance d'une part et entre les ondes secondaires et la substance d'autre part sont séparés à l'échelle de temps atomique si nettement qu'ils peuvent être considérés indépendamment l'un de l'autre. Rappelons à ce propos la conclusion obtenue au § 2.5 selon laquelle le processus de passage d'un système microscopique d'un état excité à l'état fondamental doit être considéré indépendamment du processus d'excitation précédent. Dans ces conditions, il ne peut pas s'agir d'une interaction, quelle qu'elle soit, entre l'onde de pompage et les ondes secondaires ; autrement dit, l'interaction non linéaire des ondes dont nous avons parlé plus haut ne se produit pas ici.

Dans les processus cohérents, l'état final de la substance est identique à son état initial ; la substance est le siège des transitions virtuelles. Conformément à la nature des transitions virtuelles (voir § 2.2), dans les processus cohérents il est impossible de séparer dans le temps les actes d'interaction entre la substance, l'onde de pompage et les ondes secondaires : ces actes doivent être considérés comme un processus unique indissociable. Dans ce sens, l'interaction entre l'onde de pompage et la substance conduisant à l'excitation des états de la substance d'une part et la désexcitation de ses états provoquant l'émission d'ondes secondaires d'autre part doivent être considérées comme des processus se déroulant simultanément. C'est précisément ceci qu'on a en vue lorsqu'on dit que dans les processus cohérents il y a interaction entre les ondes lumineuses. Il va sans dire que cette interaction s'effectue « par l'intermédiaire » de la substance et est déterminée par ses paramètres. Pourtant cette « participation » de la substance, bien qu'elle soit indispensable en principe, n'a qu'un caractère virtuel, de sorte qu'en considérant par exemple les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion, on ne

tient compte que de l'énergie et de l'impulsion des photons comme si les photons de l'onde de pompage et ceux des ondes secondaires interagissaient directement les uns avec les autres. Il y a lieu de rappeler que dès le § 2.2 nous avons indiqué le lien organique qui existe entre les processus à plusieurs photons et les transitions virtuelles dans la substance.

Deuxième différence. Dans les processus incohérents, les conditions de conversion d'une lumière en une autre lumière se ramènent à des exigences déterminées concernant la puissance et la fréquence de l'onde de pompage ainsi que les paramètres de la substance. Quant aux processus cohérents, en y déterminant les conditions de conversion d'une lumière en une autre lumière, on met l'accent sur d'autres facteurs: puisque dans ces processus l'onde de pompage et les ondes secondaires interagissent, pour ainsi dire, directement l'une avec les autres, ces processus sont fondés sur l'exigence d'une concordance mutuelle de ces ondes (condition dite de synchronisme d'ondes ou de synchronisme spatial). C'est la raison pour laquelle on définit les processus optiques non linéaires cohérents comme des processus exigeant la réalisation de la condition de synchronisme d'ondes.

Troisième différence. Dans les processus incohérents, l'onde de pompage est, en règle générale, incohérente; en tout cas, le degré de sa cohérence n'a aucune importance de principe. Les ondes lumineuses secondaires sont soit incohérentes (par exemple en cas de photoluminescence), soit cohérentes (en cas de génération du rayonnement laser). Dans les processus cohérents, l'onde de pompage et les ondes secondaires se caractérisent pas un haut degré de cohérence. Dans ce cas, la question relative à la cohérence de la lumière prend une importance de principe puisqu'elle détermine la réalisation de la condition de concordance de l'onde de pompage et des ondes secondaires mentionnée plus haut. On peut dire que tous les processus cohérents sont des processus de conversion d'une lumière cohérente et une autre lumière cohérente.

Comme exemples de processus cohérents, on peut mentionner les processus de génération du deuxième harmonique et de génération paramétrique de la lumière. Une étude quantique de ces processus en tant que processus cohérents à trois photons a été faite au deuxième chapitre (voir §§ 2.2, 2.4, 2.7). La description macroscopique classique de ces processus, fondée sur l'étude de la polarisation non linéaire du milieu, a été donnée au § 5.2. Aussi n'étudions-nous ces processus dans ce qui suit que d'un point de vue bien déterminé, à savoir du point de vue de la condition de conversion d'une lumière en une autre dans les processus cohérents optiques non linéaires.

Accumulation spatiale des phénomènes optiques non linéaires sur l'exemple de la génération du deuxième harmonique; longueur de

cohérence. Dans le domaine optique, la longueur d'onde de rayonnement est très petite devant les dimensions géométriques du milieu ($\lambda \ll L$). Cela signifie qu'une multitude de phénomènes optiques non linéaires locaux se produisent dans chaque échantillon non linéaire; l'onde lumineuse secondaire (par exemple, le deuxième harmonique) représente l'effet macroscopique d'interférence de ces phénomènes locaux (des champs secondaires « locaux ») correspondant aux différents points de l'échantillon. On peut se demander comment s'effectue cette interférence. En d'autres termes, il importe de connaître quelles sont les conditions d'accumulation des phénomènes optiques non linéaires dans l'espace. Prenons comme exemple la génération du deuxième harmonique.

Considérons une onde de pompage monochromatique plane dans un milieu non absorbeur:

$$E(z, t) = E_{k\omega} \cos(\omega t - kz),$$
$$k = n\omega/c, \quad v = c/n = \omega/k. \tag{5.3.1}$$

Dans un milieu non linéaire, on voit apparaître le deuxième harmonique de polarisation qui doit se propager au sein du milieu à la vitesse de l'onde de pompage, c'est-à-dire à la vitesse v. Mettons cette onde de polarisation sous la forme suivante (correspondant à la « variante scalaire » de la description):

$$P(z, t) = P_{2k2\omega} \cos(2\omega t - 2kz), \tag{5.3.2}$$

où

$$P_{2k2\omega} = {}^1/_2\chi(2\omega, \omega) E_{k\omega} E_{k\omega}$$

(on utilise ici le « terme » *9* du *Tableau 6*, voir § 5.2).

L'onde de polarisation (5.3.2) peut être assimilée à une sorte « d'antenne » qui se déplace dans le milieu à la vitesse v et émet un rayonnement de pulsation 2ω. Il en résulte l'apparition d'une onde lumineuse secondaire de pulsation 2ω (une onde lumineuse réémise). Puisque l'indice de réfraction n dépend de la fréquence, une différence se crée entre les vecteurs d'onde et, par conséquent, entre les vitesses de propagation de l'onde de pompage et de l'onde réémise:

pour l'onde lumineuse de pompage

$$k = n(\omega)\,\omega/c, \qquad v = c/n(\omega), \tag{5.3.3a}$$

pour l'onde lumineuse réémise

$$k' = n(2\omega)\,2\omega/c, \quad v' = c/n(2\omega). \tag{5.3.3b}$$

Ecrivons l'onde lumineuse réémise sous la forme

$$E'(z, t) = E'_{k'2\omega} \cos(2\omega t - k'z). \tag{5.3.4}$$

Le déphasage qui se produit entre les ondes (5.3.4) et (5.3.2) dans le milieu sur la longueur L a pour expression

$$\Delta\varphi = L\,(k' - 2k). \tag{5.3.5}$$

La longueur du trajet pour laquelle le déphasage est égal à π s'appelle longueur de cohérence L_k. De (5.3.5) il résulte que

$$L_k = \pi/\,(k' - 2k). \tag{5.3.6}$$

Pour réaliser un transfert efficace de l'énergie de l'onde lumineuse de pompage à l'onde lumineuse réémise (c'est-à-dire pour permettre l'accumulation de l'effet de génération du deuxième harmonique) il est nécessaire d'assurer l'accord de phases de ces ondes. Autrement dit, il est nécessaire que le déphasage (5.3.5) qui se produit sur la longueur L dans le milieu soit nettement inférieur à π :

$$L\,(k' - 2k) \ll \pi \quad \text{ou} \quad L_k \gg L. \tag{5.3.7}$$

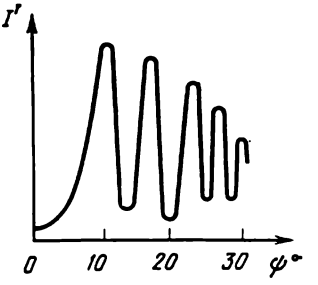


Fig. 5.1

Le déphasage $\Delta\varphi$ croît avec L ; il en résulte que les tronçons de trajet sur lesquels l'énergie est transférée de l'onde (5.3.1) à l'onde (5.3.4) alternent avec des tronçons sur lesquels le transfert d'énergie se fait en sens inverse. En d'autres termes, suivant le déphasage des ondes en interaction, on observe une accumulation de l'effet optique non linéaire sur certains tronçons et, au contraire, une « dispersion » de cet effet sur les autres.

En étudiant la fonction I' (L), on peut observer expérimentalement les oscillations caractéristiques de l'intensité I' de l'onde réémise (5.3.4). La figure 5.1 montre une courbe expérimentale de variation de I' en fonction de l'angle ψ de rotation d'une plaquette de quartz par rapport à un faisceau de laser. La variation de l'angle de rotation entraînait une variation de la longueur du trajet parcouru par le faisceau lumineux à l'intérieur de la plaquette. Comme le montrent les mesures, la variation de I' en fonction de L suit une loi du type :

$$I' \sim [Ik\chi L \sin\,(\pi L/L_k)\,(L_k/L)]^2, \tag{5.3.8}$$

où I est l'intensité de l'onde de pompage. De (5.3.8) il découle que l'échange d'énergie entre les ondes n'a pas lieu pour des longueurs L' qui satisfont à la condition

$$L' = sL_k, \tag{5.3.9}$$

où s sont des entiers. Cela signifie que la longueur de cohérence peut être définie comme la distance minimale sur laquelle l'échange d'énergie résultant est nul.

Condition de synchronisme d'ondes. La transmission de l'énergie de l'onde de pompage (5.3.1) à l'onde réémise (5.3.4) est maximale dans le cas où les vitesses de phase de ces ondes sont identiques, c'est-à-dire si les conditions suivantes sont satisfaites [voir (5.3.3)]

$$v' = v, \quad n(2\omega) = n(\omega). \tag{5.3.10}$$

Dans ce cas, on a

$$k' = 2k. \tag{5.3.11}$$

La condition (5.3.11), de même que la condition (5.3.10), porte le nom de condition de synchronisme d'ondes (de synchronisme spatial). La réalisation de cette condition est nécessaire pour assurer une meilleure accumulation de l'effet de génération du deuxième harmonique. L'accumulation de l'effet optique non linéaire se fait d'une façon d'autant plus efficace que la condition de synchronisme d'ondes est réalisée d'une manière plus complète.

Remarquons que lorsque la condition de synchronisme d'ondes est satisfaite, la longueur de cohérence L_k devient infiniment grande [voir (5.3.6)]. Dans ce dernier cas, l'accumulation de l'effet s'effectue sur toute la longueur L du trajet parcouru par le faisceau lumineux au sein du milieu non linéaire.

Dans l'étude quantique de la génération du deuxième harmonique, la condition de synchronisme d'ondes (5.3.11) prend le sens de conservation de l'impulsion pour les photons que fait intervenir ce processus:

$$2\hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}'. \tag{5.3.12}$$

Autrement dit, dans le cas de la génération du deuxième harmonique la condition de synchronisme veut dire que la somme des impulsions de deux photons absorbés doit être égale à l'impulsion du photon émis.

Un tel mode de penser le phénomène montre avec évidence que dans le processus cohérent il y a une interaction « directe » entre l'onde de pompage (les photons $\hbar\mathbf{k}$) et l'onde secondaire (les photons $\hbar\mathbf{k}'$) dont nous avons parlé plus haut. Tout se passe comme si les photons de l'onde de pompage et les photons de l'onde secondaire étaient en interaction directe les uns avec les autres. En réunissant toutes les remarques faites auparavant, écrivons les conditions de conservation de l'énergie et de l'impulsion pour les photons participant à un acte élémentaire de génération du deuxième harmonique:

$$\hbar\omega + \hbar\omega = \hbar\omega', \quad \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{k} = \hbar\mathbf{k}'. \tag{5.3.13}$$

Il est utile de rappeler à ce propos les expressions (2.2.10) et (2.2.11) citées au § 2.2.

Synchronisme d'ondes dans les milieux isotropes et anisotropes. Dans le cas d'un milieu isotrope, la partie réelle de l'indice de réfraction se décrit par la formule de dispersion (4.5.35) qui peut s'écrire, si l'indice de réfraction est voisin de l'unité, sous la forme

$$n(\omega) = 1 + \frac{2\pi e^2}{m} \sum_i \sum_k \frac{n_i f_{ik}}{\omega_{ik}^2 - \omega^2}.$$

L'allure générale de la fonction $n(\omega)$ est traduite par la courbe $\beta(\omega)$ de la figure 4.12. L'examen de cette figure montre que si l'on veut choisir une fréquence pour laquelle $n(\omega) = n(2\omega)$, il faudra

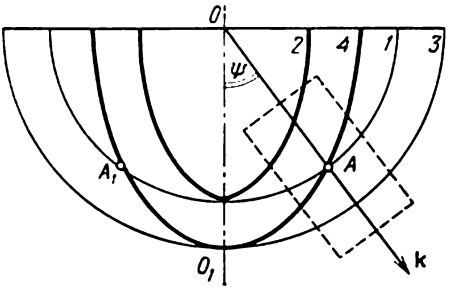


Fig. 5.2

inévitablement tomber dans un domaine des fréquences (soit pour l'onde de départ soit pour son deuxième harmonique) correspondant à la dispersion anormale. Or, le milieu comporte dans ce domaine un minimum de transparence. Cela signifie que dans ce cas, l'onde de pompage, ou l'onde secondaire, sera fortement absorbée par le milieu. On voit donc que les milieux isotropes sont tout à fait impropres à la réalisation d'une accumulation spatiale efficace de phénomènes optiques non linéaires.

Il n'en est plus de même pour des milieux anisotropes. Considérons à titre d'exemple un certain cristal uniaxial non linéaire et négatif. La figure 5.2 représente dans le plan de la section principale (c'est-à-dire dans le plan passant par l'axe optique OO_1 et le vecteur d'onde de l'onde) quatre surfaces des vecteurs: *1* — les vecteurs d'onde doubles ($2k_{\text{ord}}$) de l'onde ordinaire de pulsation ω, *2* — les vecteurs d'onde doubles ($2k_{\text{extra}}$) de l'onde extraordinaire de pulsation ω; *3* — les vecteurs d'onde (k'_{ord}) de l'onde ordinaire de pulsation 2ω; *4* — les vecteurs d'onde (k'_{extra}) de l'onde extraordinaire de pulsation 2ω.

La propagation des ondes lumineuses dans les cristaux uniaxiaux a été étudiée au § 4.3 (voir en particulier fig 4.4). Soulignons ici pour éviter toute confusion que la surface des vecteurs d'onde donne justement les valeurs du

vecteur d'onde et non pas celles de l'indice de réfraction. C'est dans ce sens qu'il faut interpréter la figure 5.2. Quant à la figure 4.4, on y liait aux surfaces des vecteurs d'onde les valeurs de l'indice de réfraction (rappelons que suivant (4.3.11) on a $K = kc/\omega$) ; ceci n'est possible que dans le cas particulier où toutes les ondes considérées ont une seule et même fréquence.

L'intersection des surfaces *1* et *4* qu'on constate sur la figure 5.2 constitue un fait particulièrement important. Ces surfaces se coupent suivant une circonférence qui est représentée sur la figure 5.2 par les points A et A_1 (le plan de cette circonférence est perpendiculaire à celui de la figure). Supposons que le faisceau lumineux se propage à l'intérieur du cristal dans la direction reliant le point O à l'un des points situés sur la circonférence mentionnée plus haut, c'est-à-dire à un angle Ψ par rapport à l'axe optique du cristal. Indiquons à titre d'exemple la direction OA sur la figure 5.2. Pour cette direction on a

$$2k_{\text{ord}} = k'_{\text{extra}}, \quad n_{\text{ord}}(\omega) = n_{\text{extra}}(2\omega) \tag{5.3.14}$$

(l'indice de réfraction pour une onde ordinaire de pulsation ω est égal à l'indice de réfraction pour une onde extraordinaire de pulsation 2ω).

La condition (5.3.14) est la condition de synchronisme d'ondes qui lie entre elles une onde ordinaire de pompage et une onde extraordinaire secondaire. Si l'on choisit la direction de propagation de l'onde le long de OA (à cet effet, l'échantillon de cristal doit être découpé comme il est montré en pointillé sur la figure 5.2) et qu'on prévoie de plus que l'onde de pompage possède la polarisation d'une onde ordinaire, c'est-à-dire qu'elle soit polarisée rectilignement et perpendiculairement au plan de la section principale, dans ce cas doit se manifester l'effet de génération du deuxième harmonique qui sera polarisé rectilignement dans le plan de la section principale.

La direction OA est appelée direction de synchronisme. Toutes les directions de synchronisme possibles forment une surface conique dont le sommet est en O et l'angle d'ouverture est égal à Ψ (fig. 5.2). Soulignons que la valeur de l'angle Ψ dépend non seulement du choix du cristal, mais aussi de celui de la pulsation ω que l'on veut doubler.

Puisque la longueur de cohérence devient infiniment grande si la condition de synchronisme est réalisée, la relation (5.3.8) prend la forme

$$I' \sim (Ik\chi L)^2. \tag{5.3.15}$$

Cette dernière relation peut être utilisée pour évaluer l'intensité I' du deuxième harmonique le long de la direction du synchronisme [lorsque la condition (5.3.14) est satisfaite]. Suivant (5.3.15) l'intensité I' augmente avec l'accroissement de l'intensité de l'onde de pompage, de la susceptibilité non linéaire et, enfin, des dimensions

géométriques de l'échantillon de cristal non linéaire. Dans la pratique, on utilise largement les cristaux du type KDP. Avec des échantillons ayant des dimensions géométriques de l'ordre de quelques centimètres on parvient à convertir une fraction considérable (jusqu'à 40 ou 50 % et même plus) de l'énergie de l'onde de pompage en énergie de deuxième harmonique.

Remarquons qu'au synchronisme d'ondes que nous avons considéré plus haut on convient de donner le nom de synchronisme de type oo-e: l'interaction de deux ondes ordinaires de pompage a pour effet de provoquer ici l'apparition d'une onde extraordinaire secondaire. Pourtant, un autre synchronisme est aussi possible, lorsque l'interaction entre deux ondes de pompage dont l'une est ordinaire et l'autre extraordinaire (les deux étant de pulsation ω) a pour effet de produire une onde secondaire extraordinaire (de pulsation 2ω), c'est le synchronisme dit de type oe-e. C'est pourquoi, en analysant la génération du deuxième harmonique, on distingue souvent un premier synchronisme et un deuxième synchronisme. Si l'angle du premier synchronisme est de 90°, on dit qu'il y a synchronisme de 90°. Remarquons que dans ce cas le deuxième synchronisme est irréalisable.

Génération paramétrique de lumière et synchronisme d'ondes. Considérons dans un milieu non linéaire trois ondes lumineuses: une onde de pompage intense $E^{\text{extra}} = E_{\omega'} \cos(\omega' t - k' z)$ et deux ondes faibles $E^{(1)} = E_\omega \cos(\omega t - k_1 z)$ et $E^{(2)} = E_\Omega \cos(\Omega t - k_2 z)$ et supposons satisfaite la condition

$$\omega' = \omega + \Omega. \tag{5.3.16}$$

Admettons aussi que la polarisation non linéaire du milieu est décrite (en grandeurs scalaires) par l'expression (5.2.28). En introduisant la quantité $E = E^{\text{extra}} + E^{(1)} + E^{(2)}$ dans cette expression, nous obtenons pour la polarisation non linéaire un certain résultat qui comporte en particulier les termes suivants:

$$P_\omega = \chi(\omega, \omega', \Omega) E_{\omega'} E_\Omega \cos[\omega t - (k' - k_2) z], \tag{5.3.17}$$

$$P_\Omega = \chi(\Omega, \omega', \omega) E_{\omega'} E_\omega \cos[\Omega t - (k' - k_1) z]. \tag{5.3.18}$$

Le terme (5.3.17) assure la réémission à la pulsation ω, ce qui est une conséquence de l'interaction entre les ondes E^{extra} et $E^{(2)}$. Le terme (5.3.18) assure la réémission à la pulsation Ω, ce qui est une conséquence de l'interaction entre les ondes E^{extra} et $E^{(1)}$.

Pour que l'interaction des ondes soit efficace il est nécessaire de satisfaire à la condition de synchronisme

$$k' = k_1 + k_2. \tag{5.3.19}$$

Le résultat (5.3.19) est évident: lorsqu'on passe à une description quantique, la condition de synchronisme pour la génération paramétrique de lumière se ramène, de même que dans le cas de la génération du deuxième harmonique, à la condition de conservation de

l'impulsion pour les photons intervenant dans le processus cohérent donné :

$$\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2. \qquad (5.3.20)$$

La figure 5.3 illustre la réalisation de la condition de synchronisme (3.5.19) dans un cristal uniaxial. Les désignations adoptées sur cette figure sont : *1* : $k_{1\text{ord}}$ (onde ordinaire de pulsation ω), *2* : $k_{2\text{ord}}$ (onde ordinaire de pulsation Ω), *3* : $(k_{1\text{ord}} + k_{2\text{ord}})$; *4* : k'_{extra} (onde extraordinaire de pulsation $\omega + \Omega$). La direction OA est l'une des directions de synchronisme pour les pulsations ω et Ω ; pour cette direction on obtient $k'_{\text{extra}} = k_{1\text{ord}} + k_{2\text{ord}}$. Dans le cas considéré, l'interaction entre l'onde extraordinaire E^{extra} et l'onde ordinaire $E^{(2)}$ provoque la génération d'une onde ordinaire $K^{(1)}$ et par suite l'interaction entre l'onde extraordinaire E^{extra} et l'onde ordinaire $E^{(1)}$ conduit à la génération d'une onde ordinaire $E^{(2)}$. Tout comme dans le cas de la génération du deuxième harmonique, la direction de synchronisme pour la génération paramétrique de lumière est sensible au choix des fréquences des ondes interagissantes. Remarquons qu'à la différence du domaine radio-électrique, la génération paramétrique dans le domaine optique a un caractère ondulatoire et, de ce fait, exige que soient réalisés non seulement un accord de « fréquences » mais aussi un accord « d'ondes » correspondant, conformément à la condition de synchronisme d'ondes.

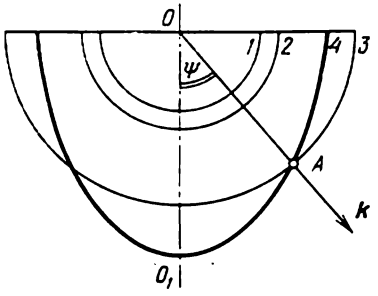


Fig. 5.3

Compte tenu de (5.3.16) et (5.3.20) écrivons en conclusion la condition de conservation de l'énergie et de l'impulsion pour les photons intervenant dans un acte élémentaire de génération paramétrique :

$$\hbar\omega' = \hbar\omega + \hbar\Omega, \quad \hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k}_1 + \hbar\mathbf{k}_2. \qquad (5.3.21)$$

Il y a lieu de se rappeler à ce propos les expressions (2.2.12) et (2.2.13) données au § 2.2.

Rôle de la cohérence du rayonnement optique. La forte concentration de la puissance dans un faisceau lumineux, qui est nécessaire pour que les propriétés non linéaires du milieu puissent se manifester, ne peut être obtenue que si le rayonnement a un caractère de cohérence spatiale très marqué. Dans ce sens, tous les phénomènes optiques non linéaires exigent pour leur réalisation qu'on utilise un rayonnement cohérent.

Quant aux processus cohérents, la cohérence de rayonnement y joue un rôle particulièrement important. Prenons par exemple la relation (5.3.15) qui donne l'intensité du deuxième harmonique dans le cas où la condition de synchronisme est réalisée. Il semble à première vue qu'en augmentant la longueur L du milieu dans la direction de synchronisme on puisse obtenir une intensité I' considérable même pour une intensité I relativement faible de l'onde de pompage. Pourtant, il n'en est pas ainsi. On doit ici tenir compte de deux circonstances: a) la condition de synchronisme ne peut être réalisée que pour des directions rigoureusement déterminées dans le cristal, c'est pourquoi dans un faisceau divergent seule une petite partie des rayons lumineux peuvent se caractériser par une longueur de cohérence suffisamment grande (à noter de plus que l'énergie de ces rayons diminue avec la distance); b) les directions de synchronisme sont différentes pour les différentes fréquences et, de ce fait, lorsque la monochromaticité du rayonnement n'est pas élevée, seule une petite fraction de l'énergie du faisceau sera caractérisée par une grande longueur de cohérence pour la direction de propagation choisie. Il s'ensuit que pour une génération efficace du deuxième harmonique, ainsi que pour les autres processus cohérents, l'onde lumineuse de pompage doit présenter aussi bien une cohérence spatiale élevée (directivité du rayonnement) qu'une cohérence temporelle élevée (monochromaticité du rayonnement). Soulignons que cette exigence vient de ce que la condition de synchronisme est sensible au choix de la direction de propagation et à celui des fréquences des ondes interagissantes.

Les études montrent que le déroulement des processus cohérents dépend dans une large mesure du degré de cohérence du rayonnement. C'est pour cette raison que les phénomènes optiques non linéaires cohérents sont utilisés pour la réalisation des mesures délicates, par exemple pour l'étude de la cohérence d'ordres supérieurs.

Principe de fonctionnement d'un générateur paramétrique de lumière. La constitution d'un générateur paramétrique de lumière est représentée schématiquement sur la figure 5.4, dans laquelle *1*

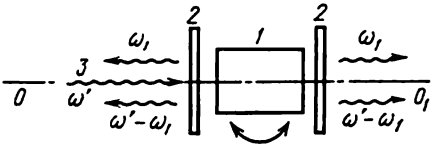


Fig. 5.4

désigne un cristal non linéaire, *2* les miroirs du résonateur optique, OO_1 l'axe optique de l'appareil déterminé par les miroirs. La génération de rayonnement ne peut s'effectuer que le long de l'axe opti-

que. Soit une onde lumineuse de pompage *3* suffisamment intense et caractérisée par une certaine pulsation ω' qui pénètre de l'extérieur dans le cristal non linéaire le long de son axe optique. Supposons qu'on doive obtenir des ondes secondaires de pulsations ω_1 et $\omega' - \omega_1$. A cet effet, il est nécessaire, premièrement, de découper et d'orienter le cristal non linéaire de manière que la direction de synchronisme correspondant au processus cohérent voulu coïncide avec l'axe optique OO_1 et, deuxièmement, d'assurer la direction de polarisation correspondante de l'onde de pompage par rapport au plan de section principale du cristal.

La variation continue de fréquence des ondes secondaires est généralement obtenue par rotation du cristal (par modification de son orientation par rapport à l'axe optique). Dans ces conditions, l'axe optique sera amené chaque fois en coïncidence avec des directions de synchronisme correspondant à de nouvelles valeurs de la fréquence des ondes secondaires. Le changement de fréquence est basé sur la sensibilité de la condition de synchronisme d'ondes au choix des directions dans le cristal et au choix des fréquences des ondes interagissantes.

Le changement d'orientation du cristal par rapport à l'axe optique n'est pas le seul procédé permettant d'obtenir une variation continue de fréquence d'un générateur paramétrique de lumière. On emploie aussi un changement thermique de directions de synchronisme. En général, pour le changement de directions de synchronisme, on peut utiliser, en principe, tous les effets qui aboutissent à une variation de l'indicatrice optique et, par conséquent, des surfaces des vecteurs d'onde du cristal. C'est ainsi qu'on peut utiliser à cette fin les effets électro-optiques et le phénomène de photo-élasticité. Remarquons qu'à la différence des accords mécanique et thermique, le procédé d'accord électro-optique de fréquence de rayonnement d'un générateur paramétrique de lumière se caractérise par une inertie suffisamment faible.

5.4. Interaction entre les ondes lumineuses et les mouvements collectifs dans un milieu

Généralisation de la notion de processus cohérents. Au § 5.3 nous avons traité les phénomènes optiques non linéaires cohérents ou, en d'autres termes, les processus d'interaction non linéaire des ondes lumineuses. Les processus cohérents peuvent être considérés sous une forme plus généralisée. Rappelons que la condition nécessaire d'interaction des ondes lumineuses est la présence d'un milieu déterminé ; quant à la « participation » du milieu à l'interaction des ondes, elle a dans ces conditions un caractère virtuel, qui exclut en principe toute détection expérimentale d'un changement d'état quelconque du milieu. En traitant les processus cohérents d'une manière plus généralisée, il convient de tenir compte de la possibilité d'une « participation » plus manifeste du milieu à ces processus. Dans le langage « d'ondes » classique cela signifie que les interactions

des ondes lumineuses peuvent faire intervenir divers mouvements collectifs, caractéristiques du milieu considéré, et avant tout les ondes acoustiques (normales). De tels processus peuvent comporter la génération ou la destruction non seulement des ondes lumineuses mais aussi de certains mouvements collectifs dans le milieu.

Dans une description quantique, un tel mode de penser les processus cohérents correspond à l'examen de l'interaction entre les photons et les diverses quasi-particules et tout d'abord les phonons. Dans ce cas, la condition de conservation de l'impulsion pour les photons et les quasi-particules intervenant dans un processus ou dans un autre joue chaque fois le rôle de la condition de synchronisme dans le processus cohérent considéré.

Effet Mandelstam-Brillouin stimulé (effet MBS). Ce phénomène optique non linéaire a été sommairement étudié au § 5.1. En théorie classique, ce processus cohérent doit être interprété comme l'interaction des ondes lumineuses (l'onde de pompage et l'onde secondaire, c'est-à-dire l'onde diffusée) avec l'onde acoustique dans un milieu non linéaire. Envisagé du point de vue de la théorie quantique, le processus considéré signifie l'absorption d'un photon de l'onde de pompage, l'émission d'un photon de l'onde secondaire (diffusée) et l'émission ou l'absorption d'un phonon acoustique. Désignons par $\hbar\omega'$ et $\hbar\mathbf{k}'$ respectivement l'énergie et l'impulsion du photon de l'onde de pompage, par $\hbar\omega$ et $\hbar\mathbf{k}$ l'énergie et l'impulsion du photon de l'onde diffusée et par $\hbar\Omega$ et $\hbar\mathbf{Q}$ l'énergie et l'impulsion du phonon. Avec ces notations, les conditions de conservation de l'énergie et de l'impulsion des particules intervenant dans le processus considéré peuvent se mettre sous la forme

$$\hbar\omega' = \hbar\omega + \hbar\Omega, \quad \hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{Q} \tag{5.4.1}$$

ou bien sous la forme

$$\hbar\omega' + \hbar\Omega = \hbar\omega, \quad \hbar\mathbf{k}' + \hbar\mathbf{Q} = \hbar\mathbf{k}. \tag{5.4.2}$$

Dans le cas de (5.4.1), le processus comporte l'émission d'un phonon et dans le cas de (5.4.2) l'absorption d'un phonon. Dans le premier cas on a une diffusion Stokes et dans le second une diffusion anti-Stokes.

On est en présence d'une analogie certaine entre les relations (5.4.1) et (5.4.2) d'une part et les relations (5.3.21) et (5.3.13) de l'autre. Cela signifie que le schéma employé pour l'étude de l'effet MBS doit être analogue à celui qui a été utilisé pour l'étude de la génération paramétrique de lumière et de la génération du deuxième harmonique. Dans tous les cas, un acte élémentaire fait intervenir trois particules. Au cours de la génération paramétrique et de la génération du deuxième harmonique, les trois particules sont des photons alors que dans l'effet MBS l'une d'entre elles est un phonon.

Il y a lieu de rappeler ici une certaine analogie formelle entre les photons et les phonons qui a été discutée au § 3.5.

Comme nous l'avons vu précédemment, les photons vérifient l'inégalité $k \ll \pi/a$ où π/a est la dimension géométrique de la zone de Brillouin (son ordre de grandeur est de 10^8 cm^{-1}). On pourrait conclure de là que l'effet MBS ne fait intervenir que ceux des phonons dont le vecteur d'onde satisfait à la condition $Q \ll \pi/a$. Pourtant, il n'en est pas tout à fait ainsi. L'effet MBS peut également mettre en jeu des phonons dont le vecteur d'onde est de l'ordre de π/a. Le fait est que l'impulsion du phonon est déterminée au vecteur $2\pi\hbar\tau$ près, τ étant le vecteur du réseau réciproque (voir § 3.3) ; c'est la raison pour laquelle la condition de conservation de l'impulsion, par exemple dans (5.4.1), doit s'écrire en toute rigueur sous la forme

$$\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{Q} + 2\pi\hbar\tau. \tag{5.4.3}$$

La signification physique du terme $2\pi\hbar\tau$ est qu'il décrit l'impulsion transmise au réseau cristallin pris dans son ensemble. Compte tenu de cette circonstance, l'impulsion du phonon peut prendre une valeur de l'ordre de π/a malgré que $k \ll \pi/a$ et $k' \ll \pi/a$. Remarquons que l'apparition du terme $2\pi\hbar\tau$ n'affecte pas la condition de conservation de l'énergie des particules parce que la fonction $\Omega(\mathbf{Q})$ est une fonction périodique [voir (3.3.15)].

Effet MBS et électrostriction. Considérons l'explication classique de l'effet MBS. La liaison entre les ondes lumineuses et les ondes acoustiques qui caractérise cet effet est due à l'électrostriction, c'est-à-dire à la compression ou à la dilatation du matériau du milieu sous l'action du champ électrique de l'onde. Lorsqu'une onde lumineuse suffisamment intense se propage dans un milieu, l'électrostriction fait apparaître dans ce milieu une pression acoustique décrite par l'expression

$$p = \frac{1}{8\pi}\rho\frac{d\varepsilon}{d\rho}E^2, \tag{5.4.4}$$

où ρ est la densité du milieu et ε sa constante diélectrique (l'expression (5.4.4) sera justifiée un peu plus bas).

Supposons que le champ d'onde lumineuse soit de la forme

$$E = E^{\omega'}\cos(\omega' t) + E^{\omega}\cos(\omega t), \tag{5.4.5}$$

où ω' et ω sont des pulsations assez voisines l'une de l'autre. En portant (5.4.5) dans (5.4.4), nous obtenons pour la pression acoustique p une certaine expression qui fait intervenir, en particulier, un terme harmonique de pulsations $\omega' - \omega$. On en déduit que l'interaction des ondes lumineuses de pulsations ω' et ω doit provoquer, grâce à l'électrostriction, l'apparition d'une onde de pression (d'une onde acoustique) de pulsation $\omega' - \omega$.

L'explication de l'effet MBS que nous venons de donner est analogue à celle qui s'applique au phénomène de génération paramétrique de lumière (voir § 5.2). La seule différence est qu'au lieu de l'expression (5.4.4) qui décrit l'électrostriction on a utilisé au

§ 5.2 l'expression (5.2.28) pour la polarisation non linéaire du milieu.

L'expression (5.4.4) peut être obtenue à partir de raisonnements assez simples, dans lesquels le champ électrique de l'onde lumineuse est remplacé par le champ d'un condensateur. Supposons que dans un liquide diélectrique compressible ayant une densité ρ et une constante diélectrique ε soit plongé un condensateur caractérisé par un volume V et une intensité de champ E. Rappelons que l'énergie du champ d'un condensateur se décrit par l'expression $(E^2/8\pi)\,V\varepsilon$. Le liquide se trouvant à l'intérieur du condensateur sera comprimé sous l'effet de la pression p due à l'électrostriction : un travail égal à $p\Delta V$ sera effectué sur ce liquide. Ce travail fera accroître l'énergie du condensateur d'une quantité

$$(E^2/8\pi)\,V\Delta\varepsilon = (E^2/8\pi)\,V\frac{d\varepsilon}{dV}\,\Delta V.$$

On peut en déduire que

$$p = \frac{1}{8\pi}\,E^2V\,\frac{d\varepsilon}{dV}. \tag{5.4.4a}$$

Ce résultat se transforme en (5.4.4) si l'on tient compte du fait que $\Delta\rho/\rho = \Delta V/V$.

Interaction d'une onde lumineuse avec une molécule. Il est raisonnable de nous reporter ici au problème classique de l'interaction entre la lumière et la molécule. Considérons le cas où une onde monochromatique $E = E^{\omega}\cos(\omega t)$ interagit avec une molécule biatomique. Le nuage électronique de cette molécule oscillera avec une pulsation ω, ce qui fera apparaître un moment dipolaire électrique oscillant induit par le champ d'onde :

$$d = \beta E = \beta E^{\omega}\cos(\omega t), \tag{5.4.6}$$

où β est la polarisabilité de la molécule. Si les noyaux de la molécule étaient supposés immobiles, la quantité β pourrait être considérée comme constante. Pourtant, les oscillations du nuage électronique de la molécule excitent les vibrations de ses noyaux avec une certaine pulsation Ω, de sorte que la polarisabilité β de la molécule devient dépendante du temps. Soit $R = R_0\cos(\Omega t)$ la distance entre les noyaux vibrants de la molécule. En développant la quantité β en série de puissances de R, on obtient en première approximation

$$\beta(t) = \beta_0 + \left(\frac{d\beta}{dR}\right)_0 R_0\cos(\Omega t). \tag{5.4.7}$$

La dérivée $\left(\frac{d\beta}{dR}\right)_0$ est considérée ici pour $R = R_0$.

En portant (5.4.7) dans (5.4.6), on trouve

$$d = \beta_0 E^{\omega} \cos(\omega t) + \frac{1}{2}\left(\frac{d\beta}{dR}\right)_0 R_0 E^{\omega} [\cos(\omega + \Omega) t + \cos(\omega - \Omega) t]. \tag{5.4.8}$$

L'expression (5.4.8) montre que la molécule qui interagit avec l'onde lumineuse doit émettre aux pulsations $\omega - \Omega$ et $\omega + \Omega$. Ces ondes émises par la molécule peuvent naturellement être comparées respectivement à la raie Stokes et à la raie anti-Stokes de la diffusion Raman-Mandelstam-Landsberg.

En utilisant l'expression (2.6.23) et le deuxième terme figurant au second membre de l'expression (5.4.7), on peut trouver la forme de l'hamiltonien d'interaction de l'onde lumineuse avec la molécule, qui est à l'origine de l'effet Raman-Mandelstam-Landsberg:

$$H = -\gamma E^2, \tag{5.4.9}$$

où

$$\gamma = \left(\frac{d\beta}{dR}\right)_0 R. \tag{5.4.10}$$

L'hamiltonien d'interaction entre les photons et les phonons. En utilisant les résultats obtenus au point précédent, on peut passer de la molécule au cristal et en appliquant la méthode de la seconde quantification, on peut trouver l'expression pour l'hamiltonien d'interaction des photons avec les phonons. Dans ce qui suit, nous nous contenterons d'indiquer comment on peut réaliser ce programme.

Nous allons partir de l'expression (5.4.9) qui peut s'écrire pour un cristal sous la forme

$$H_{\gamma L} = -\sum_i \sum_j \gamma_{ij} E_i E_j. \tag{5.4.11}$$

La quantité γ_{ij} peut s'écrire par analogie avec (5.4.10):

$$\gamma_{ij} = \sum_k \sum_{n=1}^{N} \Gamma_{ijk} (u_k^{n+1} - u_k^n). \tag{5.4.12}$$

Dans cette expression, $u_k^{n+1} - u_k^n$ est la k-ième composante du déplacement relatif du $(n+1)$-ième et du n-ième noyau du réseau cristallin, Γ_{ijk} une certaine constante pour le cristal donné. La somme sur n s'étend à tous les N noyaux du réseau. Les indices i, j et k fixent les composantes suivant les axes de coordonnées.

En utilisant (1.3.6) et (1.3.29), on peut exprimer E_i et E_j par les opérateurs de création et d'annihilation des photons (c^+ et c). En utilisant (3.5.10) et (3.5.11), on peut exprimer u_k par les opérateurs de création et d'annihilation des phonons (C^+ et C).

Remarques générales sur la diffusion stimulée de la lumière. L'effet Mandelstam-Brillouin stimulé est l'un des exemples de

l'interaction non linéaire des ondes lumineuses avec les mouvements collectifs dans le milieu. Un autre exemple est fourni par l'effet Raman-Mandelstam-Landsberg stimulé. On considère généralement que dans le cas de l'effet RMLS l'onde lumineuse interagit avec des molécules séparées. Pourtant, dans ce cas aussi, une « attitude collective » est parfaitement justifiée lorsqu'au lieu d'une excitation vibrationnelle localisée on considère des excitations vibrationnelles collectives de l'ensemble des molécules. Si dans le cas de l'effet MBS la lumière interagit avec les phonons acoustiques, on peut dire que dans l'effet RMLS il y a interaction entre la lumière et les phonons optiques. Dans le domaine des valeurs extrêmement petites du vecteur d'onde, qui est important pour l'interaction avec la lumière, les énergies des phonons optiques et acoustiques diffèrent considérablement l'une de l'autre de sorte que les effets MBS et RMLS peuvent être considérés indépendamment l'un de l'autre. Quant à la parenté certaine entre les natures des effets MBS et RMLS, elle a été en fait utilisée plus haut lorsque pour établir la forme de l'hamiltonien d'interaction entre les photons et les phonons nous nous sommes proposés de considérer, en tant que premier pas, l'interaction de la lumière avec une molécule vibrante.

L'effet Raman-Mandelstam-Landsberg n'est pas toujours lié aux excitations vibrationnelles. Dans les phénomènes dus à cet effet, les excitations électroniques peuvent également jouer un certain rôle ; dans ce cas, les photons peuvent interagir non pas avec les phonons optiques mais avec les excitons.

Signalons aussi le phénomène de diffusion de température (d'entropie) stimulée (que nous noterons en abrégé DTS) de la lumière connu sous le nom de diffusion de Rayleigh stimulée. L'interaction entre une onde lumineuse intense et des ondes lumineuses faibles diffusées par des fluctuations d'entropie a pour effet de provoquer, dans un milieu non linéaire, l'apparition d'« ondes de température » et donc le transfert de l'énergie de l'onde lumineuse intense de pompage à l'onde lumineuse diffusée. Le phénomène DTS est dû à deux mécanismes différents d'interaction non linéaire de la lumière avec la substance : l'effet électrocalorifique et l'absorption directe de la lumière. La permittivité d'un milieu et par conséquent son indice de réfraction dépendent de la température ; c'est justement cette dépendance qui est à l'origine des « ondes de température » apparaissant dans le milieu en présence d'une source de chaleur oscillant dans le temps. Lorsqu'une onde lumineuse intense E se propage dans un milieu, la quantité de chaleur dégagée par unité de volume et dans l'unité de temps, compte tenu de l'effet électrocalorifique, peut être représentée de façon approchée sous la forme

$$Q \approx T \frac{d\varepsilon}{dT} E^2. \tag{5.4.13}$$

C'est précisément cette source thermique oscillante qui fait naître une « onde de température » dans le milieu.

Le tableau général de l'interaction de la lumière avec les mouvements collectifs dans le milieu est assez riche. A titre d'exemples complémentaires, on peut citer l'interaction de la lumière avec les ondes de plasma (les plasmons) et les ondes de spin (les magnons). Dans le cas où le couplage entre les divers types de mouvements collectifs est suffisamment fort, il est nécessaire de considérer la diffusion de la lumière simultanément sur plusieurs types d'ondes (de quasi-particules). C'est ainsi que les magnons peuvent être fortement couplés aux phonons par l'intermédiaire de l'effet magnéto-élastique ; dans ce dernier cas, on doit tenir compte de l'interaction des photons simultanément avec le phonon et avec les magnons. Ces derniers temps, on commence à s'intéresser à la diffusion stimulée de la lumière sur les polaritons.

Quelle que soit la nature des mouvements collectifs avec lesquels interagissent les ondes lumineuses, les processus de diffusion stimulée de la lumière se caractérisent dans tous les cas par deux traits communs. Premièrement, le milieu étant non linéaire, une onde lumineuse de pompage de grande puissance y excite des mouvements collectifs intenses. Deuxièmement, les mouvements collectifs excités font naître une onde lumineuse diffusée secondaire. Le caractère cohérent du processus de diffusion stimulée ne permet pas de considérer ces traits comme se réalisant en deux étapes séparées dans le temps. L'excitation des mouvements collectifs et le transfert d'une fraction d'énergie de l'onde de pompage à l'onde diffusée se font simultanément comme un processus indissociable. Un acte élémentaire de ce processus comporte l'absorption d'un photon de pulsation ω' de l'onde de pompage, l'émission ou l'absorption d'une quasi-particule d'une certaine pulsation Ω et l'émission d'un photon de pulsation $\omega' - \Omega$ (diffusion Stokes) ou de pulsation $\omega' + \Omega$ (diffusion anti-Stokes).

5.5. Autofocalisation de la lumière

Variation d'indice de réfraction dans un champ d'onde lumineuse et autofocalisation de la lumière. L'autofocalisation de la lumière est due à la variation de l'indice de réfraction sous l'action du champ d'une onde lumineuse intense. Cette variation peut être liée à divers effets et en particulier à l'effet d'électrostriction qui a été mentionné au § 5.4. Considérons le premier harmonique de polarisation non linéaire décrit dans le *Tableau 6* par le « terme » 7 [voir (5.2.25)]. Représentons le premier harmonique de polarisation en tenant compte de la composante linéaire αE_ω sous la forme

$$P_\omega = \alpha E_\omega + \frac{3}{4}\theta E_\omega^3. \tag{5.5.1}$$

Conformément à la relation $D_\omega = \varepsilon E_\omega = E_\omega + 4\pi P_\omega$ nous obtenons pour la permittivité du milieu l'expression suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_2 E_\omega^2 = (1 + 4\pi\alpha) + 3\pi\theta E_\omega^2, \tag{5.5.2}$$

où $\varepsilon_0 = 1 + 4\pi\alpha$ est la permittivité du milieu en l'absence d'une onde lumineuse et $\varepsilon_2 = 3\pi\theta$. De (5.5.2) on déduit, compte tenu de la petitesse de la « contribution » non linéaire à la permittivité,

$$n = \sqrt{\varepsilon} \approx \sqrt{\varepsilon_0}\left(1 + \frac{\varepsilon_2}{2\varepsilon_0} E_\omega^2\right) = n_0 + n_2 E_\omega^2, \tag{5.5.3}$$

où

$$n_0 = \sqrt{\varepsilon_0}, \quad n_2 = n_0 \frac{\varepsilon_2}{2\varepsilon_0} = \frac{3}{2} \frac{n_0 \pi\theta}{1 + 4\pi\alpha}. \tag{5.5.4}$$

On voit donc qu'une onde lumineuse intense fait varier l'indice de réfraction du milieu et que la « contribution » non linéaire à l'indice de réfraction est proportionnelle à l'intensité lumineuse.

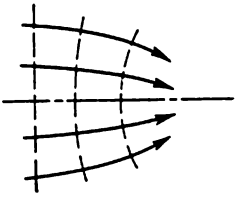


Fig. 5.5

La variation d'indice de réfraction décrite par l'expression (5.5.3) entraîne une variation correspondante de la vitesse de phase de l'onde se propageant dans le milieu (rappelons que $v = c/n$). Le milieu devient optiquement plus dense à l'intérieur du faisceau lumineux qu'à l'extérieur. En supposant que l'intensité du faisceau s'accroît de son pourtour vers le cœur, nous en arrivons à cette conclusion : le milieu est optiquement d'autant plus dense pour un rayon lumineux distinct et par conséquent la vitesse de propagation de ce rayon est d'autant plus petite qu'il se trouve plus près de l'axe optique du faisceau. Il en résulte que le front de l'onde lumineuse, qui était primitivement plan, devient concave dans le sens de propagation (lignes en pointillé sur la figure 5.5). Le faisceau de lumière agit sur lui-même comme s'il se créait une lentille convergente (effet de réfraction non linéaire). C'est cette action de l'onde lumineuse sur elle-même qui a pour conséquence son autofocalisation.

Réfraction non linéaire et diffraction de l'onde lumineuse ; seuil de puissance. Supposons pour simplifier que l'intensité de l'onde lumineuse est la même sur toute l'aire de la surface transversale du faisceau de sorte que la surface latérale du faisceau sur laquelle l'intensité de l'onde (et, par voie de conséquence, l'indice de réfraction du milieu) subit une variation en forme de saut est nettement déterminée. Cette manière simplifiée de procéder permet d'obtenir plusieurs évaluations utiles.

Quant aux rayons lumineux qui tombent sur la surface latérale du faisceau de l'intérieur, ils subissent l'effet de réflexion interne totale. L'angle limite de réflexion totale γ_0 (l'angle formé entre l'axe du faisceau et la direction du rayon lumineux) est défini par la relation $\cos \gamma_0 = n_0/n$. Compte tenu de (5.5.3), on en déduit

$$\gamma_0 = \arccos [n_0/(n_0 + n_2 E_\omega^2)]. \tag{5.5.5}$$

Les rayons lumineux dont l'angle d'incidence $\gamma < \gamma_0$ se réfléchissent sur la surface latérale du faisceau et doivent dévier vers son axe. C'est là évidemment une manifestation de l'effet de réfraction non linéaire mentionné plus haut.

Un tableau complet peut être obtenu si l'on tient compte à la fois de l'effet de réfraction non linéaire (qui tend à concentrer les rayons lumineux dans l'axe du faisceau) et de l'effet de diffraction (qui tend à écarter les rayons de l'axe du faisceau). Si D est le diamètre initial du faisceau lumineux, sa divergence minimale, déterminée par la diffraction à l'entrée de l'onde dans le milieu, est décrite par la relation

$$\gamma_D = 1{,}22 \frac{\lambda}{2n_0 D} \approx \lambda/(n_0 D) \tag{5.5.6}$$

(on suppose ici que la cohérence spatiale du rayonnement est élevée, sinon on devrait tenir compte de la divergence initiale supplémentaire du faisceau).

Plusieurs cas peuvent se présenter.

Premier cas: $\gamma_0 < \gamma_D$. Dans ce cas, la diffraction l'emporte sur la réfraction non linéaire. En se propageant dans un milieu non linéaire, le faisceau lumineux diverge (bien que plus lentement que dans un milieu linéaire).

Deuxième cas: $\gamma_0 = \gamma_D$. Dans ce cas, l'effet de la réfraction non linéaire compense celui de la diffraction. Un faisceau de lumière non divergent de forme cylindrique se propage dans le milieu (régime d'autocanalisation). On peut dire que le faisceau lumineux s'est créé dans le milieu une sorte de guide d'onde lumineuse et qu'il se propage à l'inférieur de ce guide.

Troisième cas: $\gamma_0 > \gamma_D$. Dans ce cas, les rayons lumineux sont infléchis vers l'axe du faisceau; une autofocalisation du faisceau de lumière a lieu.

Lorsque $\gamma_0 = \gamma_D$ on a une situation critique; à cette situation correspondent l'intensité de seuil du champ d'onde E_s et une puissance de seuil W_s. En utilisant (5.5.5) et (5.5.6) mettons l'égalité $\gamma_0 = \gamma_D$ sous la forme

$$\arccos [n_0/(n_0 + n_2 E_s^2)] \approx \lambda/(n_0 D). \tag{5.5.7}$$

Etant donné que la « contribution » non linéaire à l'indice de réfraction ($n_2 E_s^2 \ll n_0$) est relativement petite, on peut écrire

arc cos $[n_0/(n_0 + n_2E_s^2)] \approx \sqrt{1 - [n_0/(n_0 + n_2E_s^2)]}$ après quoi l'expression (5.5.7) devient $1 - [n_0/(n_0 + n_2E_s^2)] \approx \lambda^2/(n_0D)^2$ ou encore $n_2E_s^2/n_0 \approx \lambda^2/(n_0D)^2$. En définitive, on trouve

$$E_s^2 \approx \lambda^2/(n_0n_2D^2). \tag{5.5.8}$$

Pour passer de (5.5.8) à la puissance de seuil, tenons compte du fait que $W \approx \varepsilon E^2vD^2 \approx n_0E^2cD^2$. Il en résulte

$$W_s \approx \lambda^2c/n_2. \tag{5.5.9}$$

Ensuite, en utilisant la relation (5.5.4), on trouve

$$W_s \approx \lambda^2c\,(1 + 4\pi\alpha)/n_0\theta \approx \lambda^2cn_0/\theta. \tag{5.5.10}$$

On voit donc que le seuil de puissance de l'onde lumineuse nécessaire pour l'effet d'autofocalisation diminue avec l'augmentation de la fréquence du rayonnement et de la susceptibilité non linéaire du milieu.

Effet observé d'autofocalisation de la lumière. Cet effet est visible sur la figure 5.6. Le faisceau lumineux de diamètre D ayant une puissance $W > W_s$ s'autofocalise dans le milieu sur une distance R_{nl}

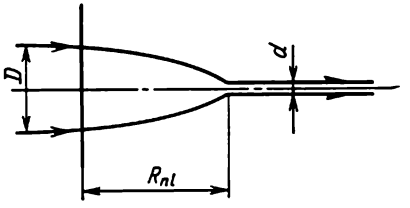


Fig. 5.6

et se propage plus loin sous la forme d'un « filament de lumière » de $d \ll D$. La distance R_{nl} est évaluée comme étant approximativement égale à $D\sqrt{n_0/(n_2E_\omega^2)}$. L'autofocalisation de la lumière a été étudiée dans les liquides surtout (sulfure de carbone, nitrobenzène, benzène, etc.). Indiquons à titre d'exemple les paramètres de cet effet dans le sulfure de carbone liquide: $W_s \approx 10$ kW; pour une puissance de 90 kW et un diamètre du faisceau égal à 0,5 mm on a obtenu un filament de lumière de 30 microns de diamètre; dans ces conditions la distance $R_{nl} \approx 10$ cm.

Les études révèlent que l'effet d'autofocalisation de la lumière est assez compliqué. Les observations montrent que le filament de lumière qui apparaît lors de l'autofocalisation a une structure fine: il se décompose en une série de filaments superfins dont le diamètre ne dépasse pas 2 à 5 microns. Actuellement, le mécanisme de forma-

tion des filaments superfins n'est pas clair. Il s'avère extrêmement difficile de donner une interprétation théorique des phénomènes qui se déroulent dans le foyer du faisceau et les filaments superfins. En outre, il a été établi que la diffusion stimulée de la lumière joue un rôle important dans ces filaments. Il n'y a rien d'étonnant à cela, car l'autofocalisation a pour effet d'augmenter considérablement l'intensité du champ d'onde lumineuse, ce qui crée des conditions favorables pour la réalisation de phénomènes optiques non linéaires supplémentaires.

L'effet d'autofocalisation de la lumière permet en principe de réaliser une forte concentration de l'énergie lumineuse. On peut également admettre que ce sont surtout les phénomènes d'action de la lumière sur elle-même qui déterminent le comportement des faisceaux lumineux extrêmement intenses dans les divers milieux, y compris les milieux actifs des lasers.

Notons avant de clore ce paragraphe que l'autofocalisation spatiale de la lumière n'est pas le seul effet dû à l'action de l'onde lumineuse sur elle-même. Il y a lieu de signaler en particulier l'effet d'autodéfocalisation du faisceau lumineux dû avant tout à l'échauffement du milieu (effet de défocalisation thermique). Les effets dus à l'action de l'onde lumineuse sur elle-même ont de l'importance lorsque le milieu est traversé par des impulsions de lumière puissantes; ces effets provoquent en particulier une altération de la forme de l'impulsion lumineuse et une déformation de son spectre de fréquences (voir § 5.7)

5.6. Génération du rayonnement laser

Milieu actif d'un laser. Comme il a été dit au § 3.9, le milieu actif du laser constitue un certain thermostat (cristal, verre, liquide, gaz) contenant des centres actifs, c'est-à-dire des systèmes quantiques qui sont susceptibles, par suite de l'excitation, de passer à un état de température négative correspondant à l'inversion de populations des niveaux. C'est la désexcitation des centres actifs excités qui produit un rayonnement laser. Dans un laser à mélange hélium-néon par exemple, le rôle des centres actifs est rempli par les atomes de néon, tandis que dans des lasers moléculaires à gaz les centres actifs sont souvent constitués par des molécules de gaz carbonique (CO_2) et dans des lasers à corps solides les centres actifs sont généralement représentés par des ions à couches internes incomplètes.

La concentration des centres actifs est en règle générale considérablement inférieure (de trois ordres de grandeur et plus) à la concentration totale des particules constituant le milieu actif, de sorte que les centres actifs peuvent être considérés en première approximation comme étant indépendants les uns des autres. On peut étudier les phénomènes physiques qui se produisent dans le milieu actif en partant d'un certain centre actif en interaction avec le champ de rayonnement et avec le milieu macroscopique qui l'entoure. On sup-

pose que l'interaction entre les centres actifs et le milieu macroscopique n'est pas trop forte, ce qui permet de sélectionner une structure bien déterminée de niveaux du centre actif. Ces niveaux peuvent être par exemple des niveaux électroniques d'un atome libre, des niveaux de vibration-rotation de la molécule dans un gaz, des niveaux électroniques d'un ion dans un solide (voir §§ 3.1 et 4.6).

Les centres actifs réels possèdent généralement un système assez riche de niveaux énergétiques. Pourtant, pour le fonctionnement du laser ne sont importants que certains de ces niveaux, si bien que

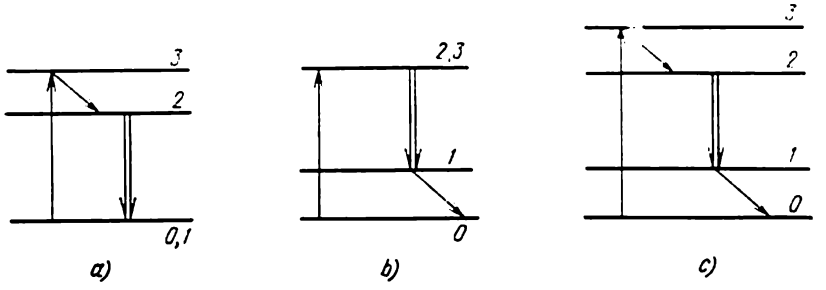


Fig. 5.7

pour les calculs on simplifie le système de niveaux et on ne considère que les niveaux nécessaires. Si le nombre de niveaux sélectionnés est égal à n, on parle d'un modèle de laser à n niveaux. On utilise le plus souvent des modèles de laser à trois ou à quatre niveaux et plus rarement à six niveaux. La figure 5.7 représente les schémas des niveaux pour les modèles de laser à trois et à quatre niveaux. Les désignations adoptées dans cette figure signifient: une flèche verticale simple: l'excitation (le pompage); une flèche verticale double: les transitions produisant la génération du rayonnement; des flèches obliques: des transitions auxiliaires; *0* le niveau fondamental; *1* le niveau de travail inférieur; *2* le niveau de travail supérieur; *3* le niveau d'excitation. Pour assurer le fonctionnement du laser il est nécessaire d'obtenir et de maintenir une inversion de population entre les niveaux de travail inférieur et supérieur.

Dans le schéma à trois niveaux on constate une réunion des fonctions de niveaux: dans le schéma de la figure 5.7, *a* sont réunies les fonctions du niveau fondamental et du niveau de travail inférieur et dans le schéma de la figure 5.7, *b* les fonctions du niveau d'excitation et du niveau de travail supérieur. Une telle réunion n'est pas commode étant donné que tous les quatre niveaux doivent satisfaire à des conditions différentes. C'est ainsi par exemple que le niveau d'excitation doit être plus large (il vaudrait mieux que ce soit une bande énergétique) pour pouvoir utiliser au mieux l'énergie de pompage et, de plus, pour diminuer la durée de vie du centre actif à ce niveau. Au contraire, le niveau de travail supérieur doit être plus étroit, étant donné que l'accumulation de centres actifs à ce niveau exige que ce domaine soit métastable. Dans cette perspective, le

schéma de la figure 5.7, *b* est le plus défavorable. La réunion des fonctions du niveau fondamental et du niveau de travail inférieur, caractéristique du schéma de la figure 5.7, *a*, est aussi défavorable puisque le maintien de l'inversion de population exige que le niveau de travail inférieur puisse se vider assez vite. Ainsi, le schéma le plus optimal est un schéma à quatre niveaux (schéma de la figure 5.7, *c*).

Le milieu actif d'un laser est caractérisé par un coefficient linéaire d'amplification optique $\varkappa_1$ et un coefficient linéaire d'absorption dans les centres inactifs et de diffusion $\varkappa_2$. Le coefficient $\varkappa_2$ décrit les pertes dans le milieu actif si bien qu'on l'appelle souvent coefficient de pertes. Pour l'étude de la propagation du flux lumineux dans le milieu actif nous allons partir d'une expression analogue à la loi différentielle de Bouguer (4.1.13):

$$dS_\omega = [\varkappa_1(z) - \varkappa_2]\, S_\omega(z)\, dz. \tag{5.6.1}$$

Dans cette expression $S_\omega(z)$ est la densité du flux lumineux se propageant dans le milieu actif le long de l'axe des z. dS_ω l'accroissement de densité de flux sur le parcours de z à $z + dz$. Nous supposons que le rayonnement est monochromatique et que sa pulsation ω correspond à la transition entre les niveaux de travail inférieur et supérieur du centre actif. Si le milieu considéré est homogène, le coefficient $\varkappa_2$ est indépendant de z. Quant au coefficient d'amplification $\varkappa_1$, il dépend de z et cette dépendance présente, comme il sera montré plus loin, une importance de principe.

Si dans un certain point z du milieu actif on a

$$\varkappa_1(z) - \varkappa_2 < 0, \tag{5.6.2}$$

cela signifie qu'en ce point le milieu est absorbant; si au contraire

$$\varkappa_1(z) - \varkappa_2 > 0, \tag{5.6.3}$$

le milieu est en ce point amplificateur.

Signalons pour conclure que nous n'examinons ici que des phénomènes qui se déroulent dans le milieu actif en régime permanent.

Variation de la population des niveaux de travail en fonction de la densité de flux de rayonnement. Désignons par n_1^0 et n_2^0 les populations initiales respectivement du niveau de travail inférieur et du niveau de travail supérieur du centre actif. Supposons, pour simplifier, que les multiplicités de dégénérescence des niveaux de travail sont identiques ($g_1 = g_2$). Admettons que par un procédé quelconque soit assurée une inversion de population entre les niveaux de manière que $n_2^0 > n_1^0$.

Soit un flux lumineux qui se propage le long de l'axe des z à travers le milieu comportant des centres actifs considérés; $S_\omega(z)$ est la densité de ce flux, z la longueur du trajet parcouru par le flux dans le milieu étudié. Le rayonnement induit dans les centres actifs deux

processus de sens opposé: les transitions $1 \to 2$ (l'absorption) et les transitions $2 \to 1$ (l'émission stimulée). Puisque $n_2^0 > n_1^0$, le processus d'émission stimulée sera prédominant et, par conséquent, $\varkappa_1 > 0$. Si, de plus, la condition (5.6.3) est réalisée, l'interaction avec les centres actifs doit avoir pour résultat une amplification du rayonnement. Dans ce cas, $S_\omega(z)$ est une fonction croissante de la coordonnée.

Il est évident qu'avec la croissance de $S_\omega(z)$ les probabilités aussi bien des transitions $1 \to 2$ que des transitions $2 \to 1$ augmenteront elles aussi. Dans ces conditions, la différence initiale entre les populations des niveaux de travail deviendra de plus en plus petite et les populations des niveaux s'égaliseront progressivement (les processus d'absorption et d'émission stimulée vont se compenser progressivement d'une manière de plus en plus complète). C'est ainsi qu'avec la croissance de $S_\omega(z)$ la différence de populations $\Delta n(z) = n_2 - n_1$ doit tendre vers zéro. On peut montrer que

$$\Delta n(z) = \frac{n_2^0 - n_1^0}{1 + \alpha_{12} S_\omega(z)/v}, \tag{5.6.4}$$

où v est la vitesse de propagation du rayonnement dans le milieu et α_{12} un paramètre qui caractérise la vitesse d'égalisation des populations des niveaux de travail au fur et à mesure qu'augmente la densité de flux (plus α_{12} est grand, plus vite se déroule le processus d'égalisation des populations des niveaux). Le paramètre α_{12} est appelé paramètre de non-linéarité dans le canal 1—2.

Le résultat (5.6.4) est facile à obtenir pour le cas particulier où le centre actif ne possède que deux niveaux. Ecrivons l'équation cinétique (3.8.7) pour la population du niveau 1 sous la forme

$$\frac{dn_1}{dt} = n_2 B_{21}\rho_\omega + n_2\beta_{21} - n_1 B_{12}\rho_\omega - n_1\beta_{12}, \tag{5.6.5}$$

où $\rho_\omega = S_\omega/v$; $B_{21}\rho_\omega$ est la probabilité de la transition $2 \to 1$ stimulée par le rayonnement ρ_ω; β_{21} la probabilité résultante de la transition $2 \to 1$ due aux autres causes possibles (l'émission spontanée, l'émission stimulée par un rayonnement en équilibre, les transitions non optiques); $B_{12}\rho_\omega$ la probabilité de la transition $1 \to 2$ stimulée par le rayonnement ρ_ω; β_{12} la probabilité résultante de la transition $1 \to 2$ due à d'autres causes. Puisque nous considérons une situation stationnaire, on a $dn_1/dt = 0$. On obtient finalement un système d'équations

$$\left.\begin{aligned} n_2/n_1 &= (B_{12}\rho_\omega + \beta_{12})/(B_{21}\rho_\omega + \beta_{21}), \\ n_1 + n_2 &= n, \end{aligned}\right\} \tag{5.6.6}$$

où n est le nombre total des centres actifs par unité de volume. En résolvant ce système d'équations et en tenant compte du fait que $B_{12} = B_{21}$, on obtient

$$\Delta n = n_2 - n_1 = \frac{n(\beta_{12} - \beta_{21})/(\beta_{12} + \beta_{21})}{1 + 2\dfrac{B_{12}}{\beta_{12} + \beta_{21}}\dfrac{1}{v} S_\omega}. \tag{5.6.7}$$

Le résultat (5.6.7) s'accorde avec l'expression (5.6.4) et le paramètre de non-linéarité α_{12} s'exprime alors par

$$\alpha_{12} = 2B_{12}/(\beta_{12}+\beta_{21}). \tag{5.6.8}$$

Effet de saturation. L'effet optique non linéaire de saturation mentionné au § 5.1 est dû à la variation des populations des niveaux des centres actifs du milieu en fonction de la densité du flux lumineux traversant ce milieu. C'est pourquoi l'effet de saturation est « contenu » de fait dans le résultat (5.6.4) et le paramètre de non-linéarité α_{12} sert de mesure quantitative de cet effet. En utilisant les expressions (5.6.4) et (4.1.19), on peut mettre le coefficient d'amplification optique $\varkappa_1$ sous la forme suivante:

$$\varkappa_1(z) = \frac{B_{21}}{v}\hbar\omega\Delta n(z) = \varkappa_1^0 \Big/ \left[1 + \frac{\alpha_{12}}{v} S_\omega(z)\right], \tag{5.6.9}$$

où $\varkappa_1^0 = (B_{21}/v)\,\hbar\omega\,(n_2^0 - n_1^0)$ est ce qu'on appelle le coefficient d'amplification initial; il est caractérisé par le degré de l'inversion de population des niveaux de travail pour $\rho_\omega = 0$.

Remarquons que la quantité

$$\sigma = B_{21}\hbar\omega/v \tag{5.6.10}$$

exprime la section efficace de la transition $2 \to 1$ stimulée par le rayonnement ρ_ω. En effet, la section efficace d'un processus est la probabilité de ce processus par unité de temps, divisée par la densité de flux des photons incidents (cette circonstance a été indiquée plus haut au § 2.6). Dans le cas considéré, la probabilité du processus est donnée par $B_{21}\rho_\omega$; quant à la densité de flux photonique, elle est évidemment égale à la densité de flux lumineux divisée par l'énergie du photon: $S_\omega/\hbar\omega$ ou $\rho_\omega v/\hbar\omega$.

Dans un milieu amplificateur, la fonction $S_\omega(z)$ est croissante et, par conséquent, la fonction $\varkappa_1(z)$ doit, en vertu de (5.6.9), décroître. La diminution du coefficient d'amplification $\varkappa_1$ ralentira à son tour la croissance de la densité de flux $S_\omega(z)$ et, par conséquent, la diminution ultérieure du coefficient d'amplification $\varkappa_1$. A la limite ($z \to \infty$), le coefficient d'amplification en diminuant tendra vers la valeur du coefficient de pertes $\varkappa_2$. Dans ces conditions, la densité de flux $S_\omega(z)$ croîtra en tendant vers une certaine valeur limite $S^{\lim}$ qui est définie par la condition de compensation mutuelle de l'amplification et des pertes:

$$\varkappa_1 = \varkappa_2. \tag{5.6.11}$$

En portant dans (5.6.11) le résultat (5.6.9), dans lequel la quantité $S_\omega(z)$ est remplacée par $S^{\lim}$, on trouve

$$S^{\lim} = v(\varkappa_1^0 - \varkappa_2)/\varkappa_2\alpha_{12}. \tag{5.6.12}$$

La figure 5.8 montre l'allure qualitative des fonctions $\varkappa_1(z)$ et $S_\omega(z)$ pour un milieu amplificateur. Rappelons que z est la longueur

du trajet parcouru par le rayonnement dans le milieu. Les courbes de cette figure illustrent bien l'effet optique non linéaire de saturation.

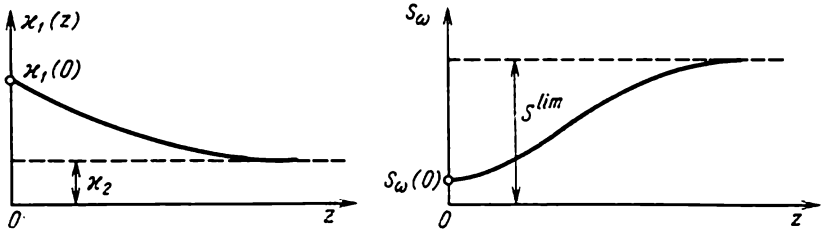


Fig. 5.8

Variation de la densité de flux en fonction du trajet parcouru dans un milieu amplificateur. Etudions l'effet de saturation d'une façon plus rigoureuse. A cette fin, portons le résultat (5.6.9) dans l'équation (5.6.1). Il vient

$$\frac{dS_\omega}{dz} = \frac{(\varkappa_1^0 - \varkappa_2) - \varkappa_2 (\alpha_{12}/v) S_\omega(z)}{1 + (\alpha_{12}/v) S_\omega(z)} S_\omega(z). \qquad (5.6.13)$$

Multiplions le nominateur et le dénominateur de la fraction par $v/\varkappa_2\alpha_{12}$ et introduisons la notation suivante:

$$S_1 = v(\varkappa_1^0 - \varkappa_2)/\varkappa_2\alpha_{12}. \qquad (5.6.14)$$

Après cela l'équation (5.6.13) prend la forme

$$\frac{dS_\omega}{dz} = \frac{S_1 - S_\omega(z)}{S_\omega(z) + v/\alpha_{12}} S_\omega(z)\varkappa_2. \qquad (5.6.15)$$

Pour déterminer la valeur limite de la densité de flux $S^{\lim}$, correspondant à la saturation, posons dans (5.6.15) $dS_\omega/dz = 0$. Il est facile de voir que

$$S^{\lim} = S_1. \qquad (5.6.16)$$

Compte tenu de (5.6.14), le résultat (5.6.16) coïncide avec le résultat (5.6.12) obtenu auparavant.

Le résultat (5.6.15) permet de tirer toute une série de conclusions sur le mode de variation de la densité de flux au fur et à mesure que ce dernier se propage dans un milieu amplificateur:

si $S_\omega(z) < S_1$, on a $dS_\omega/dz > 0$: le flux augmente avec la longueur du trajet parcouru dans le milieu;

si $S_\omega(z) = S_\omega(0) = S_1$, on a $dS_\omega/dz = 0$: le flux ne subit pas de variation lorsqu'il traverse le milieu amplificateur;

si $S_\omega(z) > S_1$ (pour cela il est nécessaire que $S_\omega(0) > S_1$), on a $dS_\omega/dz < 0$: le flux diminue avec la longueur du trajet parcouru dans le milieu (bien que celui-ci soit amplificateur).

Dans le cas particulier où la densité de flux lumineux est suffisamment petite [$S_\omega(z) \ll S_1$ et $S_\omega(z) \ll v/\alpha_{12}$], l'expression (5.6.15) prend la forme

$$\frac{dS_\omega}{dz} = (\varkappa_1^0 - \varkappa_2)\, S_\omega(z) \tag{5.6.17}$$

d'où il découle immédiatement le résultat correspondant à la loi intégrale inversée de Bouguer [cf. (4.1.14)]:

$$S_\omega(z) = S_\omega(0) \exp[(\varkappa_1^0 - \varkappa_2)\, z]. \tag{5.6.18}$$

La figure 5.9 représente l'allure de la fonction $S_\omega(z)$ pour différentes valeurs de la densité initiale du flux $S_\omega(0)$. La courbe *1* correspond à la loi intégrale de Bouguer (5.6.18). La variation réelle

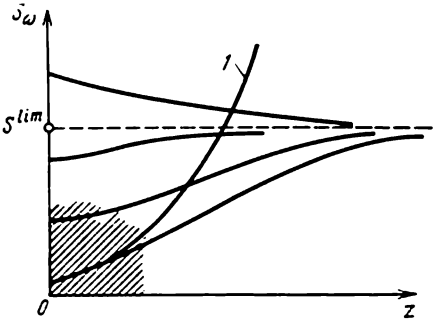


Fig. 5.9

de S_ω en fonction de z ne correspond à la loi Bouguer que dans les limites du domaine hachuré. Dans ce domaine, la densité de flux lumineux est suffisamment petite pour que la non-linéarité du milieu ne se manifeste pas; dans les limites de ce domaine, l'approximation de l'optique linéaire est valable. L'examen de la figure montre que quelle que soit la valeur $S_\omega(0)$ de la densité d'entrée du flux, la fonction $S_\omega(z)$ tend vers une même valeur limite caractéristique du milieu actif donné.

Passage du régime d'amplification au régime de génération; rôle de la cavité résonnante optique. Il résulte de ce qui précède que pour des z suffisamment grands, le milieu actif cesse de remplir ses fonctions amplificatrices; la densité limite de flux dans le milieu ne dépend pas de la valeur de la densité d'entrée. On en tire une conclusion importante: la valeur limite de la densité du flux lumi-

neux doit s'observer pour une densité d'entrée aussi petite que l'on voudra. Bien plus, il peut ne pas y avoir du tout de flux d'entrée, étant donné qu'il existe toujours un rayonnement qui prend naissance à l'intérieur du volume du milieu actif grâce aux transitions spontanées. Cette dernière circonstance signifie que pour des valeurs suffisamment grandes de z (assurant une saturation du coefficient d'amplification), le milieu actif est capable de fonctionner en générateur de rayonnement optique.

Pour la réalisation pratique du régime de génération il est nécessaire d'introduire un facteur de sélectivité pour les états photoniques, en vue de « sélectionner » dans la multitude des transitions spontanées les transitions voulues, c'est-à-dire celles qui produisent des photons dont l'impulsion agit dans une direction déterminée (dans la direction de génération). A cet effet, il est nécessaire que les dimensions du milieu actif soient suffisamment grandes dans la direction de génération et suffisamment petites dans les directions transversales. Une fibre fine de grande longueur peut servir d'exemple. Pourtant, dans la pratique, on augmente les dimensions du milieu actif moins dans le sens géométrique qu'en obligeant le rayonnement à traverser plusieurs fois le milieu actif dans la direction de l'axe d'une cavité résonnante optique munie de miroirs qui réfléchissent le rayonnement. C'est cette cavité résonnante optique qui introduit le facteur de sélectivité mentionné plus haut.

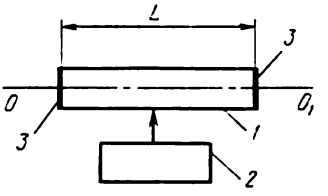


Fig. 5.10

C'est ainsi que l'effet optique non linéaire de saturation et le facteur de sélectivité des états photoniques obtenu à l'aide de la cavité résonnante optique assurent le passage du milieu actif du régime d'amplification au régime de génération *).

Le schéma de principe du laser est simple. Il est représenté sur la figure 5.10 dans laquelle on distingue *1* : le milieu actif, *2* : le système d'excitation du milieu actif (le système de pompage), *3* : les miroirs de la cavité résonnante optique qui déterminent dans l'espace la direction de génération OO_1 (l'axe optique de l'appareil).

Dans le processus de génération du rayonnement laser on peut relever trois éléments de principe qui sont communs aux lasers de tous les types. Premièrement, le pompage excite les centres actifs et les « prépare » ainsi à la production en masse des photons grâce aux processus d'émission induite (stimulée). L'énergie de pompage est utilisée pour produire un ensemble de centres actifs et ensuite

*) Nous considérons ici une génération continue. Lors du fonctionnement en impulsions, le coefficient d'amplification peut ne pas atteindre sa saturation.

pour maintenir l'inversion de population entre les niveaux de travail. Deuxièmement, les transitions spontanées dans les centres actifs font apparaître dans le milieu actif des photons qui jouent le rôle des stimulateurs des transitions provoquant le rayonnement laser. Comme ces photons sont produits spontanément, leurs états se caractérisent par une dispersion considérable et en particulier leur répartition par directions est isotrope. Troisièmement, la cavité résonnante optique introduit un facteur de sélectivité : elle fonctionne comme si elle sélectionnait les états dans lesquels les photons apparus spontanément se conservent et il y a stimulation des processus d'émission induite. C'est dans ces états que s'accumulent les photons qui quittent finalement le milieu actif sous forme de rayonnement laser.

Les causes des propriétés hautement cohérentes du rayonnement laser résident : premièrement, dans la nature de l'émission stimulée dont l'existence et les propriétés s'expliquent par le caractère de « bosons » des photons (voir § 2.1) et, deuxièmement, dans l'emploi d'une cavité résonnante optique qui assure une population sélective des états photoniques par suite des transitions stimulées. La cavité résonnante sélectionne des états photoniques déterminés et « retire du jeu » les photons qui sont apparus spontanément dans tous les autres états. Plus le nombre d'états photoniques sélectionnés par la cavité résonnante optique est faible, plus cette sélection est rigoureuse, plus la répartition des photons par états est sélective et inégale et, par conséquent, les propriétés cohérentes du rayonnement laser sont plus élevées (voir § 1.7).

Principe de l'amplification quantique et réalisation de la réaction dans le laser. Le principe d'amplification utilisé par exemple dans les générateurs à tubes électroniques (emploi de boucle de réaction pour réinjecter une fraction de l'énergie produite par le système oscillant dans le même système) peut être dit classique. Tant qu'il s'agissait de mettre en valeur des gammes de longueurs d'ondes de plus en plus courtes, ce principe de production d'ondes n'était pas remis en question. Seul le type de système oscillatoire subissait des modifications (du circuit oscillant à constantes localisées dans les générateurs à tubes électroniques jusqu'à la cavité résonnante dans les générateurs d'ondes hyperfréquences). C'est ainsi que les radiophysiciens ont pu maîtriser la gamme d'ondes submillimétriques. On sait que les dimensions géométriques de la cavité résonnante pour un générateur d'hyperfréquence doivent être de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde à produire. Cette circonstance n'a pas permis à elle seule de franchir la barrière submillimétrique. Il s'est avéré impossible de continuer à progresser vers le domaine des ondes plus courtes en conservant le principe d'amplification classique. Il fallait trouver un autre principe d'amplification.

Un saut qualitatif a eu lieu grâce à l'invention et à l'emploi d'un nouveau principe d'amplification appelé principe d'amplification quantique. Ce principe se caractérise par l'addition des énergies de rayonnement produites par une multitude de systèmes oscillants au cours d'une émission stimulée. Les systèmes oscillants auxquels on peut appliquer le principe d'amplification quantique sont des particules, des éléments de matière : atomes, ions, molécules, paires électron-trou.

A l'origine on utilisait le nouveau principe d'amplification là où les possibilités du principe d'amplification classique étaient épuisées, c'est-à-dire dans la gamme des hyperfréquences. Les amplificateurs correspondants fonctionnant selon ce principe ont reçu l'appellation de masers. Peu de temps après on s'est aperçu que le principe de l'amplification quantique était remarquablement fécond : il a permis une progression aisée sur l'échelle d'ondes électromagnétiques dans les domaines de l'infrarouge, de la lumière visible et même de l'ultraviolet. C'est ainsi que sont apparus les lasers, c'est-à-dire les générateurs optiques quantiques.

Le principe d'amplification quantique détermine les particularités que présente la réalisation de la réaction dans le laser. Rappelons que le générateur à tubes électroniques comporte un dispositif spécial destiné à régler le transfert de l'énergie de la source au système oscillant : le tube électronique avec le système de réaction. Quant au laser, il n'exige, à vrai dire, aucun dispositif spécialement construit pour réaliser la réaction. D'après le principe d'amplification quantique, l'énergie d'un système oscillant (autrement dit, d'un centre actif) s'ajoute à l'énergie des deuxième, troisième, etc., systèmes oscillants (centres actifs). Quant à la régulation de ce processus d'addition des énergies assurant les rapports de phases requis, elle se fait automatiquement grâce à la nature même de l'émission stimulée. Dans ce sens, la réaction dans le laser est réalisée automatiquement, elle est conditionnée par la nature de l'émission stimulée.

Pourtant, dans la pratique, il s'avère avantageux de renvoyer au milieu actif une fraction du rayonnement pour qu'il le traverse encore une fois, et de fournir ainsi au rayonnement un apport complémentaire de la part des systèmes oscillants (des centres actifs) qui ont déjà « travaillé » ou n'ont pas encore « travaillé ». On utilise à cet effet une cavité résonnante optique et on dit, en ce sens, que cette cavité réalise la réaction dans le laser. Cependant, on ne devra pas oublier que selon le principe d'amplification quantique la réalisation de la réaction n'est pas une fonction de principe de la cavité résonnante optique. Comme on l'a vu au point précédent, la fonction de principe de la cavité résonnante optique dans le laser consiste à sélectionner les états photoniques « permis » et donc à produire un faisceau lumineux possédant des propriétés de cohérence déterminées.

Condition de génération continue. Soient L la longueur du milieu actif (voir fig. 5.10), R_1 et R_2 les coefficients respectifs de réflexion du miroir de gauche et du miroir de droite de la cavité résonnante optique. Désignons par $S(z)$ la densité de flux lumineux qui se propage du miroir de gauche vers le miroir de droite. En utilisant (5.6.1) on trouve

$$\ln [S(L)/S(0)] = \int_0^L [\varkappa_1(z) - \varkappa_2]\, dz \tag{5.6.19}$$

ou encore

$$\ln [S(L)/S(0)] = L(\langle\varkappa_1\rangle - \varkappa_2), \tag{5.6.20}$$

où $\langle\varkappa_1\rangle$ est la moyenne du gain d'amplification sur la longueur du milieu actif. Mettons (5.6.20) sous la forme

$$S(L) = S(0) \exp [L(\langle\varkappa_1\rangle - \varkappa_2)] \equiv S(0)\, T. \tag{5.6.21}$$

On voit qu'après une seule traversée du milieu actif, la densité de flux lumineux sera multipliée par T. Il est évident que la même conclusion est valable pour le flux qui se propage en sens inverse : du miroir de droite vers le miroir de gauche.

Si la densité d'un flux partant du miroir de gauche vers le miroir de droite est égale à S (0), sa densité à l'approche du miroir de droite sera TS (0). Après réflexion sur le miroir de droite, le flux qui fera le parcours de retour aura une densité R_2TS (0). A l'approche du miroir de gauche, sa densité sera égale à R_2T^2S (0). A la suite de la réflexion sur le miroir de gauche, la densité de flux prendra une valeur $R_1R_2T^2S$ (0) qui devra être égale, étant donné l'état stationnaire des processus, à la densité initiale S (0). On obtient donc $R_1R_2T^2S$ (0) $= S$ (0), ou

$$T = (R_1R_2)^{-1/2}. \tag{5.6.22}$$

Compte tenu de (5.6.21), on en déduit

$$\langle \varkappa_1 \rangle = \varkappa_2 + L^{-1} \ln (R_1R_2)^{-1/2}. \tag{5.6.23}$$

C'est la condition de génération continue : le coefficient d'amplification moyen est égal à la somme des pertes dans le milieu actif ($\varkappa_2$) et des pertes dues à l'énergie qui quitte le milieu actif sous forme de rayonnement laser ($L^{-1} \ln (R_1R_2)^{-1/2}$). Le premier type de pertes est souvent appelé pertes nuisibles et le deuxième pertes utiles. On a intérêt à comparer (5.6.23) avec (5.6.11).

Connaissant le coefficient de pertes utiles, on peut calculer la fraction de la puissance lumineuse produite dans le milieu actif qui quitte ce milieu sous forme de rayonnement laser. Cette fraction est évidemment donnée par le rapport du coefficient de pertes utiles au coefficient de pertes totales :

$$j = L^{-1} \ln (R_1R_2)^{-1/2} \Big/ \left[\varkappa_2 + \frac{1}{L} \ln (R_1R_2)^{-1/2} \right]. \tag{5.6.24}$$

Puissance d'un rayonnement laser. Désignons par W la puissance du rayonnement laser. Elle peut être représentée sous la forme suivante :

$$W = L\sigma j W^{\text{gén}}, \tag{5.6.25}$$

où σ est l'aire de la section transversale du milieu actif et $W^{\text{gén}}$ la puissance produite par unité de volume du milieu actif. En vertu de (4.1.17), on peut écrire

$$W^{\text{gén}} = \langle \varkappa_1 \rangle S^{\text{gén}}, \tag{5.6.26}$$

où la densité de flux $S^{\text{gén}}$ doit être définie par l'expression (5.6.12), dans laquelle $\varkappa_2$ est remplacé par la somme $\varkappa_2 + L^{-1} \ln (R_1R_2)^{-1/2}$

qui tient compte aussi bien des pertes inutiles que des pertes utiles:

$$S^{\text{gén}} = \frac{v\,[\varkappa_1^0 - \varkappa_2 - L^{-1}\ln(R_1R_2)^{-1/2}]}{\alpha_{12}\,[\varkappa_2 + L^{-1}\ln(R_1R_2)^{-1/2}]}. \qquad (5.6.27)$$

En réunissant les résultats (5.6.24) à (5.6.27) et en tenant compte de la condition de génération continue (5.6.23), on obtient

$$W = \frac{L\sigma v}{\alpha_{12}}\left[\varkappa_1^0 - \varkappa_2 - \frac{1}{L}\ln(R_1R_2)^{-1/2}\right] \times$$
$$\times \frac{L^{-1}\ln(R_1R_2)^{-1/2}}{\varkappa_2 + \frac{1}{L}\ln(R_1R_2)^{-1/2}}. \qquad (5.6.28)$$

Une analyse plus poussée de l'expression (5.6.28) exige en particulier qu'on tienne compte de la variation des paramètres α_{12} et $\varkappa_1^0$ avec la structure des niveaux du centre actif, de l'interaction entre le centre actif et le thermostat ainsi que de l'intensité de pompage.

Laser à pompage optique et générateur paramétrique de lumière. Comparons, au point de vue de la physique des processus, un laser et un générateur paramétrique de lumière. Supposons, pour rendre plus commode cette comparaison, que l'excitation des centres actifs dans le laser est réalisée à l'aide d'un pompage optique cohérent, au moyen d'un laser auxiliaire. De plus, supposons que la fréquence du rayonnement produit par le laser est continuellement variable, au gré de l'expérimentateur, dans certaines limites *).

Le laser considéré présente beaucoup d'analogies avec un générateur paramétrique de lumière. Premièrement, pour le pompage, on utilise dans les deux cas une onde lumineuse cohérente et, par conséquent, dans les deux cas, a lieu la transformation d'une lumière cohérente en une autre lumière cohérente. Deuxièmement, dans les deux cas, on assure une variation continue de fréquence du rayonnement produit. Les schémas des deux générateurs de lumière sont aussi identiques, c'est le schéma représenté sur la figure 5.4: une onde cohérente de pompage de forte intensité, qui se propage le long de l'axe de la cavité résonnante, traverse une certaine substance se trouvant à l'intérieur de cette cavité, ce qui provoque la génération

*) Cette variation continue peut être obtenue par exemple dans les lasers à colorants: en introduisant des pertes sélectives dans la cavité résonnante on obtient des raies de génération étroites dont on peut faire varier la position dans les limites de la bande de luminescence du colorant ayant une largeur de l'ordre de 0,1 micron.

d'ondes lumineuses secondaires dans cette substance (« milieu actif »).

Cependant malgré cette ressemblance extérieure (accentuée par un choix approprié du laser), il existe entre un laser et un générateur paramétrique de lumière une différence de principe. Les phénomènes qui se produisent dans le milieu actif du laser sont des phénomènes optiques non linéaires incohérents: d'abord l'onde de pompage est absorbée par la substance, en excitant les centres actifs; une désexcitation des centres actifs se produit ensuite, ce qui provoque la génération d'une onde secondaire. Quant au générateur paramétrique de lumière, son « milieu actif » est le siège de phénomènes cohérents: dans le milieu non linéaire l'onde de pompage « se transforme » directement en ondes secondaires; aucune transition réelle ne se produit, dans ce cas, dans la substance. C'est ainsi que la différence de principe entre un laser et un générateur paramétrique de lumière se ramène à la différence de principe qui existe entre les phénomènes optiques non linéaires incohérents et cohérents.

Il en découle une différence dans la nature des « milieux actifs » utilisés dans les générateurs de lumière que nous considérons. Dans le générateur paramétrique de lumière, on a un cristal non linéaire qui est orienté de façon déterminée par rapport à l'axe de la cavité résonnante, et la commande de fréquence est obtenue en modifiant l'orientation du cristal; un tel « milieu actif » ne comporte aucun centre actif. Au contraire, le laser n'utilise aucun cristal non linéaire, mais ses centres actifs sont d'une importance primordiale par leurs propriétés, leur concentration et le mode de leur interaction avec le milieu. Si dans le générateur paramétrique de lumière la substance « participe » à la transformation de lumière en lumière, pour ainsi dire de façon globale, dans le laser sa « participation » est représentée par des centres actifs isolés dont chacun est le siège de transitions quantiques déterminées. La concordance mutuelle de ces transitions, qui confère la cohérence à l'onde lumineuse produite, est due au caractère de « bosons » des photons (à la spécificité de l'émission stimulée) d'une part et à la présence d'une cavité résonnante optique d'autre part.

Il est clair qu'à la différence du générateur paramétrique de lumière, la cohérence de l'onde de pompage dans le laser n'est pas un facteur obligatoire en principe. Généralement, le pompage optique est réalisé à l'aide d'un rayonnement incohérent. De plus, dans de nombreux cas on n'a pas recours au pompage optique. On sait que dans les lasers à gaz on utilise largement l'excitation des centres actifs due aux collisions inélastiques des particules dans le plasma d'une décharge dans le gaz. Dans ce cas, la ressemblance même extérieure entre un laser et un générateur paramétrique de lumière disparaît.

5.7. Effets non linéaires observés lors de la propagation des impulsions lumineuses de grande puissance dans un milieu

L'étude de la propagation des impulsions lumineuses de grande puissance dans des milieux amplificateurs et absorbants a un grand intérêt physique et pratique. Il suffit de signaler qu'à ces études sont liés l'obtention d'impulsions lumineuses de grande puissance courtes et ultra-courtes, l'étude de la dynamique des lasers fonctionnant en impulsions, l'emploi d'obturateurs phototropiques.

Sources de non-linéarité. Un fait très important est que l'interaction entre une impulsion lumineuse de grande puissance et un milieu amplificateur (absorbant) a un caractère non linéaire. On peut indiquer plusieurs sources de non-linéarité de cette interaction. Quant aux deux sources principales on peut les concevoir sans peine, en analysant l'expression générale donnant le coefficient d'amplification (d'absorption) optique:

$$\varkappa = \sigma \, \Delta n. \tag{5.7.1}$$

Dans cette expression, σ est la section efficace de transition optique entre les niveaux considérés de populations n_1 et n_2 et Δn la valeur de l'inversion de populations entre ces niveaux ($\Delta n = n_2 - n_1$). L'expression (5.7.1) peut être considérée comme une généralisation du résultat (5.6.9), compte tenu de (5.6.10).

Une première source de non-linéarité est liée à la dépendance de la quantité Δn par rapport à la densité de flux lumineux S. Il s'agit évidemment de l'effet optique non linéaire de saturation que nous avons étudié au § 5.6.

Une deuxième source de non-linéarité a pour origine la variation de la section efficace σ en fonction de la densité de flux lumineux S. Dans le cas des transitions à un seul photon cette dernière non-linéarité ne se manifeste pas; en effet, la section efficace σ définie par l'expression (5.6.10) est indépendante de S. Pourtant, cette non-linéarité peut se manifester de façon substantielle si la transition fait intervenir plusieurs photons à la fois. C'est pourquoi on convient de l'appeler non-linéarité des transitions à plusieurs photons.

Expliquons ceci sur un exemple d'absorption à trois photons: supposons que la transition $1 \to 2$ comporte l'absorption de trois photons dans un seul et même état s. Pour déterminer la probabilité d'une telle transition on peut utiliser les expressions (2.7.2) et (2.7.3) qui ont servi à l'étude du processus à trois photons de la génération paramétrique de lumière. En le faisant, il convient de tenir compte du fait que le processus d'absorption à trois photons que nous considérons ici est un processus incohérent et que les trois photons sont détruits. Il est facile d'établir que la probabilité du processus considéré sera proportionnelle à N_s^3, c'est-à-dire proportionnelle à S^3. Il s'ensuit que la section efficace

du processus doit être proportionnelle à S^2. On est donc en présence d'une non-linéarité qui se traduit par la dépendance de la section efficace σ vis-à-vis de la densité de flux S.

Les deux sources de non-linéarité qui viennent d'être indiquées se manifestent par la non-linéarité du coefficient d'amplification (d'absorption). En outre, il existe évidemment d'autres sources de non-linéarité qui sont dues par exemple à la non-linéarité de l'indice de réfraction du milieu. Remarquons que dans la propagation des impulsions lumineuses dans les milieux amplificateurs et absorbants c'est la non-linéarité liée à l'effet de saturation qui est le mieux étudiée.

Relaxation longitudinale et relaxation transversale. Les conditions de passage d'une impulsion lumineuse à travers un milieu dépendent, pour une très large part, de la nature des processus de relaxation qui se produisent dans ce milieu. En étudiant n'importe quel milieu réel, on se voit pratiquement dans l'impossibilité de tenir compte de toute la diversité des processus de relaxation; c'est pourquoi on a généralement recours à une méthode simplifiée qui ne tient compte que des propriétés les plus importantes, communes à divers milieux. Cette méthode consiste à ne prendre en considération que les relaxations dites longitudinale et transversale, en introduisant des temps phénoménologiques de relaxation T_1 et T_2 respectivement.

La relaxation longitudinale est une relaxation de l'inversion de populations entre les niveaux de travail: le temps de relaxation T_1 correspond au temps de relaxation du niveau supérieur. Si la relaxation de ce niveau se produit essentiellement grâce à l'émission spontanée, on peut appliquer au temps T_1 les évaluations qui ont été obtenues au § 2.5: de 10^{-2} s pour les niveaux métastables jusqu'à 10^{-8} s pour les transitions dipolaires permises.

La relaxation transversale est une relaxation de polarisation du milieu; le temps de relaxation T_2 correspond au temps d'extinction du moment dipolaire à haute fréquence des particules du milieu, induit par le champ d'onde lumineuse. La valeur de T_2 peut être considérée comme la caractéristique temporelle des processus de relaxation spin-réseau et de relaxation spin-spin mentionnés au § 3.8. L'évaluation du temps τ_{sol} de relaxation spin-réseau a été faite au § 4.7; d'après cette évaluation $T_2 \approx 10^{-13}$ à 10^{-11} s. La valeur de $\Delta\tau$ indiquée au § 4.2 à l'occasion de la dispersion temporelle de la susceptibilité diélectrique du milieu peut être considérée comme la limite inférieure du temps de relaxation T_2; rappelons que la valeur de $\Delta\tau$ a été évaluée comme étant approximativement égale à 10^{-16} s.

Les évaluations numériques montrent que $T_1 \gg T_2$. Cela signifie que la relaxation des populations des niveaux se produit d'une

façon considérablement plus lente que la relaxation de polarisation (le temps T_1 est supérieur de quatre ordres de grandeur et plus au temps T_2). Une exception devra être faite pour des gaz suffisamment raréfiés ; le temps de relaxation T_2 pour de tels gaz peut prendre des valeurs nettement supérieures aux évaluations données plus haut, de sorte que la différence entre T_1 et T_2 peut s'avérer relativement petite.

Interaction « cohérente» et interaction « incohérente» entre l'impulsion et le milieu. Le caractère de l'évolution subie par une impulsion lumineuse pendant la traversée d'un milieu est déterminé, pour une très large part, par les rapports qui existent entre les trois paramètres suivants: la durée τ de l'impulsion, le temps T_1 de relaxation longitudinale et le temps T_2 de relaxation transversale. C'est surtout la relation entre τ et T_2 qui est importante.

Si $\tau \gg T_2$, cela signifie que la polarisation du milieu varie notablement plus vite que la forme de l'impulsion lumineuse ; de ce fait, la polarisation « suit », si l'on peut dire ainsi, de façon quasi statique les variations de l'amplitude du champ lumineux. Dans ce cas on parle de l'interaction « incohérente » entre l'impulsion et le milieu.

Si $\tau < T_2$, cela signifie que la polarisation induite du milieu n'arrive pas à relaxer pendant le temps de passage de l'impulsion lumineuse ; la polarisation du milieu ne « suit » plus de façon quasi statique l'amplitude du champ lumineux, mais se trouve déterminée par le champ aux instants de temps précédents (un effet particulier de « mémoire » de la polarisation se manifeste). Dans ce dernier cas on parle de l'interaction « cohérente » entre l'impulsion et le milieu.

Le plus souvent, les conditions dans lesquelles est réalisée l'expérience correspondent à une interaction « incohérente ». Cependant, l'emploi d'impulsions lumineuses ultra-courtes et de milieux gazeux amplificateurs (absorbants) rend également possible une étude de l'interaction « cohérente ».

Milieux amplificateurs. Indiquons brièvement quelques particularités caractérisant qualitativement le passage des impulsions lumineuses de grande puissance à travers un milieu amplificateur. Le plus étudié est le cas de l'interaction « incohérente » entre une impulsion courte ($T_2 \ll \tau \ll T_1$) et le milieu. Dans ce cas, on observe les deux effets suivants. Premièrement, on constate une amplification privilégiée de la partie avant de l'impulsion de sorte que le maximum de l'impulsion « se déplace » sur son front. Il peut en résulter dans certains cas que le mouvement du maximum de l'impulsion se fait à une vitesse supérieure à celle de la lumière dans le milieu considéré. Deuxièmement, les impulsions à front en échelon ou à

front coupé subissent une contraction lors de la traversée du milieu. Le maximum de l'impulsion atteint d'abord lors de son déplacement l'endroit où le front est coupé, puis c'est le processus de contraction de l'impulsion qui commence.

Remarquons que le déplacement du maximum de l'impulsion à une vitesse supérieure à la vitesse de la lumière n'est pas en contradiction avec le principe de causalité. En effet, marquons l'impulsion initiale d'une « entaille » quelconque portant une unité d'information. Il s'avère que cette « entaille » se déplacera dans tous les cas à la vitesse de la lumière dans le milieu considéré. Cela signifie que lorsque le maximum de l'impulsion se déplace avec une vitesse supérieure à la vitesse de la lumière, la position de « l'entaille » par rapport au maximum changera (si « l'entaille » se trouvait au début par exemple en avant du maximum, elle pourrait se trouver en arrière du maximum après la traversée du milieu). L'impulsion peut être également « chargée » d'information par coupure de son front. Dans ce cas aussi, l'information ne pourra être transmise à une vitesse supérieure à la vitesse de la lumière : après avoir atteint le bord avant de l'impulsion, le maximum cessera de se déplacer à une vitesse supérieure à la vitesse de la lumière parce qu'à partir de cet instant l'impulsion commencera à se contracter, comme il a été dit plus haut.

Dans le cas d'une interaction « cohérente » entre une impulsion lumineuse de grande puissance et un milieu amplificateur, la réponse de ce dernier a un caractère oscillatoire (conséquence de la « mémoire de polarisation » du milieu), ce qui détermine une évolution assez complexe de l'impulsion au fur et à mesure qu'elle traverse le milieu. C'est ainsi par exemple que l'impulsion de départ peut être transformée en plusieurs impulsions.

Milieux absorbants. Le passage d'une impulsion lumineuse de grande puissance à travers un milieu absorbant peut produire un effet optique non linéaire d'éclaircissement du milieu (voir § 5.1). Le temps de relaxation de l'état éclairci est déterminé par la relaxation des populations des niveaux de travail, c'est-à-dire par le temps T_1. Si la condition $T_2 \ll \tau \ll T_1$ est réalisée, on a une interaction « incohérente » entre l'impulsion et le milieu, et l'éclaircissement de ce dernier subsiste après le passage de l'impulsion. Dans ce cas, le coefficient d'absorption est décrit par une expression qui ressemble à l'expression (5.6.9) :

$$\varkappa = \varkappa^0/(1 + 2\sigma T_1 S) \tag{5.7.2}$$

(on notera ici un fait important : le coefficient d'absorption à l'instant donné et en un point donné du milieu est déterminé par la valeur du flux lumineux à cet instant et en ce point du milieu). Puisque l'absorption diminue lorsque la densité S augmente, le maximum de l'impulsion lumineuse doit subir une absorption plus faible que ses fronts. Il s'ensuit que lorsque l'impulsion traverse un milieu, ses fronts deviennent plus raides alors que sa durée diminue. On peut

montrer que la contraction de l'impulsion est maximale pour $S = (\sqrt{2}\sigma T_1)^{-1}$.

Au cours d'une interaction « incohérente », une fraction de l'énergie de l'impulsion est dépensée irréversiblement pour l'éclaircissement du milieu, ce qui entraîne nécessairement un affaiblissement de l'impulsion. Dans le cas d'une interaction « cohérente », on peut observer une situation qualitativement différente. Grâce à la « mémoire de polarisation » du milieu, l'énergie absorbée par le front de l'impulsion peut être restituée lors de sa décroissance, de sorte que finalement l'impulsion pourra se propager dans un milieu absorbant sans subir aucun affaiblissement (effet dit d'autopassage de l'impulsion lumineuse).

HISTORIQUE

1917 — Einstein A. a introduit la notion d'émission stimulée.

1922-1926 — Brillouin L. (France) et, indépendamment de lui, Mandelstam L. I. (U.R.S.S.) ont étudié la possibilité de diffusion de la lumière sur les ondes acoustiques.

1925 — Vavilov S. I. et Levchine V. L. (U.R.S.S.) ont découvert le phénomène d'éclaircissement du milieu en cas de l'absorption résonnante d'une lumière suffisamment intense dans la substance.

1926-1927 — Raman Ch. (Inde) a découvert, dans les liquides, l'effet qui porte son nom. Indépendamment de lui, Mandelstam L. I. et Landsberg G. S. (U.R.S.S.) ont découvert cet effet dans les solides.

1932 — Fabrikant V. A. (U.R.S.S.) a effectué les études sur l'optique des décharges dans les gaz.

1939 — Fabrikant V. A. (U.R.S.S.) a indiqué la possibilité de réaliser une absorption négative (une amplification) dans des systèmes présentant une inversion de populations entre les niveaux.

1944-1950 — Vavilov S. I. (U.R.S.S.) a formulé les problèmes de principe et a indiqué les voies de développement d'une nouvelle branche de l'optique qu'il a appelée « optique non linéaire ».

1948 — Gabor D. (Grande-Bretagne) a décrit une méthode nouvelle, « l'holographie », qu'il a proposée d'utiliser pour améliorer le pouvoir séparateur du microscope électronique; il a le premier introduit la notion d'hologramme.

1951 — Fabrikant V. A., Voudynski M. M. et Boutaeva F. A. (U.R.S.S.) ont confirmé expérimentalement la possibilité d'amplification des ondes électromagnétiques par émission stimulée.

1954 — Basov N. G. et Prokhorov A. M. (U.R.S.S.) et, indépendamment d'eux, Townes C. H. (Etats-Unis) ont réalisé un amplificateur de micro-ondes utilisant le rayonnement d'émission stimulée (maser).

1955 — Basov N. G. et Prokhorov A. M. (U.R.S.S.) ont proposé d'utiliser la méthode de pompage optique pour obtenir une inversion de population entre les niveaux.

1956-1957 — Hanbury Brown R. et Twiss R. Q. (Etats-Unis) ont réalisé les premières expériences avec un interféromètre d'intensité.

1957 — Basov N. G. (U.R.S.S.) a émis l'idée d'utiliser les semi-conducteurs pour la réalisation de générateurs optiques quantiques (lasers).

1958 — Schawlow A. L. et Townes C. H. (Etats-Unis) et, indépendamment d'eux, Prokhorov A. M. (U.R.S.S.) ont justifié théoriquement la possibilité d'utiliser le phénomène d'émission stimulée d'une radiation dans la gamme des ondes lumineuses.

1960 — Maiman T. H. (Etats-Unis) a construit le premier laser (à rubis).

1960 — Javan A. et al. (Etats-Unis) ont réalisé le premier laser à gaz (utilisant un mélange d'hélium et de néon).

1961-1962 — Khokhlov R. V. et al. (U.R.S.S.) et Bloembergen N. et al. (Etats-Unis) ont réalisé des recherches théoriques fondamentales sur l'optique non linéaire.

1961 — Franken P. A. et al. (Etats-Unis) ont réalisé la génération du deuxième harmonique.

1961 — Askar'yan G. A. (U.R.S.S.) a prédit le phénomène d'auto-focalisation de la lumière.

1961 — Leith E., Upatnieks J. (Etats-Unis) ont mis au point une méthode d'holographie à deux faisceaux.

1962 — Dénisyuk J. N. (U.R.S.S.) a proposé d'utiliser des hologrammes tridimensionnels; il a élaboré la méthode d'enregistrement dans des faisceaux opposés.

1962 — Giordmaine J. A. et Terhune R. W. (Etats-Unis) ont étudié la possibilité de réaliser la condition de synchronisme d'ondes dans des milieux anisotropes.

1962 — Akhmanov S. A., Khokhlov R. V. (U.R.S.S.) et, indépendamment d'eux, Kroll N. et Kingston R. H. (Etats-Unis) ont avancé l'idée de génération paramétrique de la lumière.

1962-1963 — Les premiers lasers à semi-conducteur ont été mis au point, presqu'en même temps, dans plusieurs laboratoires en U.R.S.S. et aux Etats-Unis.

1962 — Woodbury E. J. et Ng W. K. (Etats-Unis) ont découvert l'effet Raman stimulé.

1963 — Glauber R. J. (Etats-Unis) a élaboré la méthode des états cohérents d'un champ de rayonnement.

1964 — Chiao R. Y., Garmire E. et Townes C. H. (Etats-Unis) ont étudié le problème de l'auto-canalisation du faisceau laser dans un milieu non linéaire.

1964 — Hercher M. (Etats-Unis) a le premier observé les filaments de lumière dus à l'autofocalisation.

1964 — Chiao R. Y., Townes C. H. et Stoïcheff B. P. (Etats-Unis) ont découvert l'effet Mandelstam-Brillouin stimulé.

1964 — Kastler A. (France) a proposé une méthode optique de génération d'ondes ultra-courtes (basée sur l'effet Mandelstam-Brillouin stimulé).

1964 — Teich M., Schrower J. et Wolga G. (Etats-Unis) ont les premiers observé l'effet photo-électrique externe à plusieurs quanta.

1964 — Basov N. G. et Krokhin O. N. (U.R.S.S.) ont formulé l'idée qu'un plasma à haute température peut être obtenu au moyen d'un rayonnement laser.

1967 — Zaïtsev G. I., Kyzylassov J. I., Starounov V. S. et Fabélinski I. L. (U.R.S.S.) ont découvert le phénomène de diffusion thermique stimulée.

1967 — MacColl S. et Hahn E. (Etats-Unis) ont étudié l'effet d'autopassage d'une impulsion lumineuse très puissante à la traversée d'un milieu absorbant.

Pour avoir apporté une contribution fondamentale à la mise sur pied et au développement de l'électronique quantique ont reçu le prix Nobel : Basov N. G. (U.R.S.S.), Prokhorov A. M. (U.R.S.S.), Townes C. H. (Etats-Unis), Bloembergen N. (Etats-Unis), Kastler A. (France).

BIBLIOGRAPHIE

Chapitre premier

1. КАЛИТЕЕВСКИЙ Н. И. Волновая оптика. М., « Наука », 1971.
2. LANDAU L., LIFCHITZ E. Théorie des champs. M., Editions Mir, 1970 (traduit du russe).
3. LANDAU L., LIFCHITZ E. Physique statistique. M., Editions Mir, 1967 (traduit du russe).
4. BERESTETSKI V., LIFCHITZ E., PITAYEVSKI L. Théorie quantique relativiste. Première partie. M., Editions Mir, 1972 (traduit du russe).
5. FRANÇON M., SLANSKY S. Cohérence en optique. Paris, Ed. du Centre national de la recherche scientifique, 1965.
6. BORN M., WOLF E. Principles of Optics. London-New York, Pergamon Press, 1959.
7. GLAUBER R. Cohérence optique et statistique des photons. Dans le livre « Optique et électronique quantique » (« Quantum Optics and Electronics »). New York, 1965.
8. KLAUDER J., SUDARSHAN E. Fundamentals of Quantum Optics. New York-Amsterdam, Benjamin, 1968.
9. FRANÇON M. Holographie. Paris, Masson, 1969.
10. COLLIER R., BURCKHARDT CH., LIN L. Optical Holography. New York-London, Head press, 1971.
11. ROSS M. Lasers Receivers. Divices Techniques Systems. New York, 1966.
12. GOODMAN J. Introduction to Fourier Optics. New York, 1968.
13. ДЬЯКОВ В. А., ТАРАСОВ Л. В. Оптическое когерентное излучение. М., « Сов. радио », 1974.

Chapitre 2

1. АХИЕЗЕР А. И., БЕРЕСТЕЦКИЙ В. Б. Квантовая электродинамика, М., « Наука », 1969.
2. HEITLER W. The Quantum Theory of Radiation. Oxford, Clarendon Press. 1954.
3. BERTEIN F. Bases de l'électronique quantique. Paris, Eyrolles, 1965-1969.
4. PANTELL R., PUTHOFF H. Electronique quantique en vue des applications. Paris. Dunod, 1973.
5. БУНКИН Ф. В., КАЗАКОВ А. Е., ФЕДОРОВ М. В. Взаимодействие интенсивного оптического излучения со свободными электронами. УФН, 1972, т. 107, с. 559.

Chapitre 3

1. ФРИШ С. Э. Оптические спектры атомов. М., « Наука », 1963.
2. SLATER J. Electronic Structure of Molecules. New York, Mc Graw-Hill, 1965.

3. ЕЛЬЯШЕВИЧ М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., Физматгиз, 1962.
4. JONES H. The theory of Brillouin Zones and Electronic States in Cristals. Amsterdam, 1962.
5. ZIMAN J. Electrons and Phonons. Oxford, 1960.
6. PINES D. Elementary Excitations in Solids. New York-Amsterdam, Benjamin, 1964.
7. Atomic and Molecular Processes. Ed. by D. R. Bates. New York-London, Acad. press, 1962.
8. MASSEY H., BURHOP E. Electronic and Ionic Impact Phenomena. Oxford, 1952.
9. Физика атомных столкновений. М., « Наука », 1970. Труды ФИАН СССР, т. 51.

Chapitre 4

1. LANDAU L. et LIFCHITZ E. Electrodynamique des milieux continus. M., Editions Mir, 1969.
2. КАЛИТЕЕВСКИЙ Н. И. Волновая оптика., М., « Наука », 1971.
3. BORN M., WOLF E. Principles of Optics. London and New York, Pergamon Press, 1959.
4. BERTEIN F. Bases de l'électronique quantique. Paris, Eyrolles, 1965-1969.
5. PANTELL R., PUTHOFF H. Electronique quantique en vue des applications. Paris, Dunod, 1973.
6. JARIV A. Quantum Electronics, John Wiley, New York, 1967.
7. Методы расчета оптических квантовых генераторов. т. 1 под ред. Б. И. Степанова. Минск, « Наука и техника », 1966.
8. МУСТЕЛЬ Е. Р., ПАРЫГИН В. Н. Методы модуляции и сканирования света. М., « Наука », 1970.
9. ЕЛЬЯШЕВИЧ М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., Физматгиз, 1962.
10. GÖRLICH P. et al. Spectroscopic properties of activited laser cristals. Berlin, 1964-1965.
11. FAN H. Photon-Electron Interaction Crystals without Fields. Berlin Ouest, 1967.
12. PANKOVE J. Optical Processes in Semiconductors. Englewood-Cliffs, 1971.
13. КАМИНСКИЙ А. А. Лазерные кристаллы. М., « Наука », 1975.

Chapitre 5

1. АХМАНОВ С. А., ХОХЛОВ Р. В. Проблемы нелинейной оптики. М., Изд-во АН СССР, 1964.
2. BLOEMBERGEN N. Nonlinear Optics. New York-Amsterdam, Benjamin, 1965.
3. JARIV A. Quantum Electronics, John Wiley, New York, 1967.
4. SCHUBERT M., WILHELMIS B. Einführung in die Nichtlineare Optik. Teil 1. Klassische Beschreibung, Leipzig, 1971.
5. PIEKARA A. Nowe oblicze optiki. Warszawa, Panstw. Wyd-wo naukove, 1968.
6. Нелинейные свойства твердых тел. [Сб. статей]. Пер. с англ. Под ред. В. М. Файна. М., « Мир », 1972.
7. АХМАНОВ С. А., СУХОРУКОВ А. П., ХОХЛОВ Р. В. Самофокусировка и дифракция света в нелинейной среде. УФН, 1967, т. 93, с. 19.
8. АХМАНОВ С. А., ХОХЛОВ Р. В. Нелинейная оптика и проблемы преобразования частицы когерентного излучения. « Радиотехника и электроника », 1967, № 11, с. 2052.
9. КРЮКОВ П. К., ЛЕТОХОВ В. С. Распространение импульса света в резонансно усиливающей (поглощающей) среде. УФН, 1969, т. 99, с. 169.

INDEX

Absorption électrique dans le domaine excitonique 247
— excitonique 167
— négative 202
Amplification quantique 312
Analogie entre les photons et les phonons 164, 265
Approximation adiabatique 141
— de Born 174, 175
— à électron unique 147
— de RUSSEL et SOUNDERS 121
— du temps de relaxation 190
Autofocalisation de la lumière 269, 279, 300
— —, seuil de puissance 303
Auto-passage d'une impulsion lumineuse 321
Axes diélectriques principaux 212

Biréfringence 218
BLOCH, fonction de 149, 260
BOLTZMANN, équation cinétique de 189
BORN, approximation de 174, 175
BORN, formule de 174
BOSE-EINSTEIN, distribution de 51
BOUGUER, loi de 306, 310
BRAVAIS, réseau de 133, 134
BRILLOUIN, zones de 135, 144
Bruit quantique 53
— thermique 53

Cavité résonnante optique 310, 311
Centres actifs 202
— *F* 136
Champ électrique extérieur, influence d'un 246
Changements d'état 132, 228
Coefficient(s) d'absorption 202, 203, 204, 256, 306, 320
— d'amplification initial 308
— — optique 306, 308, 317
— d'EINSTEIN 67, 98, 237, 248, 256
— d'extinction 204, 205, 206
— de pertes utiles 314
— de réflexion 205, 206
Cohérence mutuelle 35
— des ondes lumineuses 24, 26, 35
— d'ordres supérieurs 60
— partielle 25, 36
— spatiale 39, 41, 59
— temporelle 37, 40
— —, degré de 38
Cohérence totale 25
Collisions automiques inélastiques 173, 174
— élastiques des particules 170
— inélastiques des particules 172
COMPTON, effet 112
Conditions aux limites cycliques 26
Configurations électroniques 121
Constante de KERR 222
— de VERDET 226, 236
Corrélation entre les fluctuations 55, 58, 59
Cristaux biaxiaux 216
— ioniques 137
— à liaisons d'hydrogène 140
— liquides 132, 228
— métalliques 139
— moléculaires 139
— uniaxiaux 134, 212, 213, 216
— — négatifs 216
— — positifs 216
— de valence 138

DEBYE, modèle de 146
Décomposition d'un champ en oscillateurs 27
— spectrale 21
Défauts dans les cristaux 136
Dégénérescence, levée de 119, 150
— des niveaux 119
— de permutation 150
Degré de polarisation 24, 43
DEMBER, effet 259
Demi-largeur collisionnelle 254
— naturelle 254
Densité des états finaux 85, 104
— de flux lumineux 9, 11, 13, 16, 19, 202, 306
— spectrale de rayonnement 22, 29, 31, 32
— de rayonnement 11, 13, 15, 19, 22
Description classique 198, 201
— —, condition de 17, 35
— quantique 199, 201
— semi-classique 200
Diffusion de la lumière 103
— de RAYLEIGH 77, 104, 105, 108
— RAMAN 74, 76, 108
— stimulée de la lumière 269
— thermique stimulée 299
DIRAC, fonction delta de 84
Dispersion anormale, domaine de la 233
— spatiale 211, 268
— de la susceptibilité diélectrique 231, 238
— temporelle 208, 209, 268
— — de la susceptibilité diélectrique 208

Dispersion temporelle des susceptibilités non linéaires 277
Dissociation avec adhérence 178
Distribution de BOSE-EINSTEIN 51
— de DRUWESTEIN 171
— de FERMI-DIRAC 51
— de MAXWELL 171
— de MAXWELL-BOLTZMANN 51
DOPPLER, effet 251
DRUWESTEIN, distribution de 171

Eclaircissement d'un milieu 270, 271, 320
Eclairement 10
Effet COMPTON 112
— — inverse 112
— — stimulé 112
— DEMBER 259
— de diffusion dynamique de la lumière 228
— DOPPLER 251
— FARADAY 226, 235
— FRANTZ-KELDYSH 246
— KAPITSA-DIRAC 114
— KIKOIN-NOSKOV 259
— MANDELSTAM-BRILLOUIN 270
— — — stimulé 295
— photochrome 227
— photo-électrique externe 257
— — — interne 258
— photovoltaïque 259
— POCKELS 222, 274, 278
— — longitudinal 224
— — transversal 224
— de ralentissement 112
— — stimulé 114
— RAMAN-MANDELSTAM-LANDSBERG 118, 269, 298
— — — — stimulé 299
— de saturation 270, 308, 311, 307
— thermique 244
EINSTEIN, coefficients d' 67, 98, 237, 248, 256
EINSTEIN, modèle d' 146
Elargissement des raies spectrales 254
— homogène 255
— non homogène 255
Electrons de conduction 156, 160
Electro-optique 220
Electrostriction 296, 300
Eléments de matrices de photons 90
Emission spontanée 66, 91, 248
— stimulée 66, 68, 69, 91, 312
Emittance énergétique 11
— lumineuse 9
Ensemble de photons en équilibre 32
Equations cinétiques 188
— — de BOLTZMANN 189
— de FRESNEL 214, 215
— de MAXWELL 11, 12, 198, 213
— de mécanique 12, 213, 268
— d'onde 11, 12, 13, 19
Etats cohérents 60
Excitation des atomes par chocs électroniques 175
— lors des collisions atome-atome 179
— et désexcitation des atomes par chocs électroniques 172
— — des molécules par chocs électroniques 172
— des molécules par chocs électroniques 177
Excitons 166
— de FRENKEL 168

Faisceau lumineux 9
FARADAY, effet 226, 235
FERMI, niveau de 152, 153, 156, 158
FERMI-DIRAC, distribution de 51
Fluctuations dans les faisceaux photoniques 54, 55
Flux lumineux 9
Fonctions associées de LEGENDRE 100
— de BLOCH 149, 260
— de cohérence mutuelle 35, 36
— delta de DIRAC 84
Force(s) d'oscillateur 237
— de VAN DER WAALS 140
Formule de BORN 174
— de dispersion 108
— — classique 236
— — quantique 236, 237
— de LORENTZ-LORENZ 234
— de PLANCK 31
— de RAYLEIGH-JEANS 29
— de THOMSON 113
FRANCK-CONDON, principe de 177, 178
FRANTZ-KELDYSH, effet 246
FRENKEL, exciton de 168
FRESNEL, équation de 214, 215
Front d'onde 13

GAUSS, raie de 251, 252
Gaz de phonons en équilibre 163
Générateur paramétrique de lumière 293, 315
Génération continue, condition de 314
— du deuxième harmonique 77, 279, 286
— d'harmoniques optiques 269
— paramétrique de la lumière 77, 109, 269, 280, 291
— du troisième harmonique 279

Hamiltonien d'interaction 87, 88, 89, 104, 105, 109, 200, 263
— — entre les photons et les phonons 298
Harmoniques de polarisation non linéaire 279
Holographie optique 43
— à trois dimensions 49

Indicatrice optique 213, 216, 217, 221, 223
Indice de réfraction 199
— — complexe 204, 205
— — principal 212, 221
Intégrale de collisions 189
Intensité lumineuse 9, 19, 21
Interaction « cohérente » entre l'impulsion et le milieu 319
— électron-électron 166
— électron-phonon 166
— exciton-phonon 168
— « incohérente » entre l'impulsion et le milieu 319
— phonon-phonon 165
— phonon-photon 166
— photon-électron dans les cristaux 260
Interférences des amplitudes des probabilités 63, 64
Interféromètre d'intensité 56
— de MICHELSON 38
Inversion des populations, condition d' 70
Ionisation des impuretés, effet d' 246

KAPITSA-DIRAC, effet 114
KERR, constante de 222
KERR, phénomène de 220, 278
KIKOIN-NOSKOV, effet 259
KRONIG-PENNY, modèle de 149

LEGENDRE, fonctions associées de 100
Limite rouge de l'effet photo-électrique, disparition de la 270, 271
Loi de BOUGUER 306, 310
— de dispersion 143, 150, 162
Longueur de cohérence 287
LORENTZ, raie de 249, 252
LORENTZ-LORENZ, formule de 234
Luminance 10
Luminescence 247, 248

Magnéto-optique 220
Magnons 160
MANDELSTAM-BRILLOUIN, effet 270, 295
Masse efficace 155
MAXWELL, distribution de 171
MAXWELL, équations de 11, 12, 198, 213
MAXWELL-BOLTZMANN, distribution de 51
Méthode de seconde quantification 32
MICHELSON, interféromètre de 38
Migration de l'énergie 173
Milieu absorbant 320
— actif de laser 243, 304
— amplificateur 319
— non linéaire 274
— — cubique 275
— — quadratique 275
Modèle de DEBYE 146
— dynamique du réseau cristallin 146
— d'EINSTEIN 146
— de l'électron classique 231, 235, 280
— de KRONIG-PENNY 149
Modulation du rayonnement optique 229
— spatiale 230
Molécules polyatomiques 126
Moment dipolaire électrique 96
— — magnétique 101
— quadrupolaire électrique 101
Monochromaticité d'un rayonnement, degré de 40, 43

Niveau de FERMI 152, 153, 156, 158
— d'énergie des atomes et des molécules 117
Non-dégénérescence de l'ensemble, condition de 51

Obscurcissement d'un milieu 270, 271
Onde extraordinaire 217, 221, 225
— lumineuse 10, 12, 13, 19, 27
— ordinaire 217, 221, 225
Opérateurs de création et d'annihilation des photons 32, 34, 88, 164, 200, 263
Optique cristalline 212
— géométrique 13
— linéaire 267
— non linéaire 266
— ondulatoire 13
Orientation optique des molécules 278
Oscillateur anharmonique 280
— classique 29
— quantique 30, 31

Perméabilité magnétique 198
Permittivité 198
— complexe 204
Perturbation(s) harmonique 83, 87
— , méthode des 81, 86
Phénomène(s) de KERR 220, 278
— non linéaires d'origine électro-optique 273
— optiques non linéaires 269
Phonons 160, 162, 163
Photoconductivité 228, 259
— de concentration 259
— de mobilité 259
Photocristallisation 228
Photo-élasticité 225
Photons 14, 16, 31, 32, 52 à 61, 68, 163
PLANCK, formule de 31
Plasmons 160
POCKELS, effet 222, 224, 274, 278
Polarisation, degré de 24, 43
— elliptique 23
— d'un milieu 207
— non linéaire 274, 275
— — statique 278
— d'une onde lumineuse 22
Polaritons 166
POYNTING, vecteur de 11
Principe de l'équilibre en détail 187
— de FRANCK-CONDON 177, 178
Probabilité de diffusion de la lumière 106, 108
— de l'effet COMPTON spontané 113
— — — stimulé 113
— d'émission spontanée 94, 97
— — stimulée 94, 95, 97
Processus chimiques 202
— cohérents 283
— — à plusieurs photons 76
— à deux photons 74, 103
— non cohérents 283
— à plusieurs photons 70, 72, 73, 270
— de relaxation 183, 186
— à trois photons 75
— à un seul photon 71, 93

Quasi-particules 159, 261

Raie spectrale, intensité de 240
— — , forme de la 249
— de GAUSS 251, 252
— de LORENTZ 249, 252
RAMAN, diffusion de 74, 76, 108
RAMAN-MANDELSTAM-LANDSBERG, effet 118, 269, 298, 299
RAYLEIGH, diffusion de 74, 104, 105, 108
RAYLEIGH-JEANS, formule de 29
Rayon lumineux 9, 13
Rayonnement du corps noir 29
— laser, puissance d'un 314
Recombinaison électron-ion 181
— des électrons et des trous 170
— ion-ion 181
Redressement optique 269
Réfraction non linéaire 301
Règles de sélection 99, 101, 103, 239, 241

Relation d'incertitude : nombre de photons-phase 57
Relaxation longitudinale 318
— spin-électron 186
— spin-réseau 186, 318
— spin-spin 186
— transversale 318
Répartition sélective des photons par états 57, 58, 312
Réseau de BRAVAIS 133, 134
— cristallin 132
— réciproque 135
RUSSEL et SOUNDERS, approximation de 121

Section efficace de diffusion spontanée 107
— — — stimulée 107
— — de transition 308, 317
— principale, plan de 217
Spectres des atomes 239
— des cristaux 241, 244, 246
— d'excitation 161, 162
— de fréquence des vibrations normales 145, 163
— des molécules 240
Statistique de photons 16, 32, 18
Structures vibrationnelle et rotationnelle des termes d'une molécule biatomique 125
Superposition des états, principe de 80
Surfaces des vecteurs d'onde 216, 217
Susceptibilité diélectrique 207, 232, 234, 238
— non linéaire 280, 282
Synchronisme d'ondes 288, 291
— — , condition de 288, 290, 291
— — , direction de 290, 292
— — dans les milieux isotropes et anisotropes 289
— — de type oo-e 291
— — — oe-e 291

Température négative 191
Temps de cohérence 40
— de relaxation spin-réseau 255
Tension des constantes électro-optiques 224
— de permittivité 212, 221, 223
— de susceptibilité linéaire 274
— — non linéaire 274
Termes atomiques 120, 121
— électroniques d'une molécule biatomique 123
THOMSON, formule de 113
Transitions bande à bande 241
— — — directes 261, 263
— — — indirectes 261, 263, 265
— dipolaires 95
— — magnétiques 100
— excitoniques 242
— non optiques 169
— optiques 70
— quadrupolaires 100
— virtuelles 72, 284
Trous 156, 160

VAN DER WAALS, forces de 140
VERDET, constante de 226, 236
Vecteur d'onde complexe 204
— de POYNTING 11
— du réseau réciproque 135
Vibrations acoustiques normales 144
— normales 127, 142, 144
— optiques normales 144

Zones de BRILLOUIN 135, 144

TABLE DES MATIÈRES

Préface 5

Chapitre premier. RAYONNEMENT OPTIQUE 9

1.1. Procédés de description du rayonnement optique 9
Rayons lumineux et faisceaux lumineux (9). Ondes lumineuses (10). Propagation des ondes lumineuses dans un milieu (12). Optique ondulatoire et optique géométrique (13). Photons (14). La lumière comme ensemble de photons (15). Ondes lumineuses et ensembles de photons (16). Conclusion (18).

1.2. Ondes lumineuses planes 19
Onde plane (19). Intensité lumineuse (19). Onde monochromatique plane (20). Décomposition spectrale (21). Polarisation d'une onde lumineuse (22). Cohérence totale et cohérence partielle (24). Ondes monochromatiques planes et ondes réelles (26).

1.3. Passage des ondes lumineuses aux ensembles de photons 26
Champ d'onde lumineuse dans un volume fini (26). Décomposition d'un champ en oscillateurs (27). Problème du rayonnement du corps noir (29). Fonction de distribution d'un ensemble de photons en équilibre (31). Quantification du champ. Opérateurs de création et d'annihilation des photons (32). Schéma général de passage d'une description classique à une description quantique (34). Condition de description classique (35).

1.4. Cohérence des ondes lumineuses 35
Fonction de cohérence mutuelle (35). Fonction de cohérence mutuelle et contraste des franges d'interférences (36). Cohérence temporelle (37). Cohérence spatiale (39). Cohérence temporelle et degré de monochromaticité d'un rayonnement (40). Cohérence spatiale et degré de directivité du rayonnement (41). Caractéristiques d'une onde lumineuse et son degré de cohérence (42).

1.5. Holographie optique 43
Principes de l'holographie optique (43). Avantages de l'holographie (46). Quelques possibilités uniques offertes par l'holographie (47). Etapes du développement des méthodes permettant d'obtenir des images optiques (48). Holographie à trois dimensions (49).

1.6. Propriétés des ensembles de photons 50
Quelques remarques générales (50). Gaz photonique (52). Bruit d'agitation thermique et bruit quantique dans le cas d'un gaz photonique en équilibre (53). Fluctuations dans un faisceau photonique (54). Corrélation entre les fluctuations dans les faisceaux de photons (54). Interféromètre d'intensité (56). Relation d'incertitude: nombre de photons-phase (57).

1.7. Ensembles de photons et cohérence 57
Généralités (57). Corrélation entre les fluctuations et cohérence (58). Etats cohérents (états de Glauber) (60). Cohérence du premier ordre et d'ordres supérieurs (60).

1.8. Photon dans un interféromètre 61
Interférence en présence d'un seul photon (61). Interférences quantiques et interférences classiques (63). Photon et train d'ondes (64). Interférences quantiques et type de la statistique des microparticules (64).

Deuxième chapitre. INTERACTION ENTRE LE RAYONNEMENT OPTIQUE ET L'ÉLECTRON (PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES) 66

2.1. Les trois principaux processus d'interaction 66
Absorption, émission spontanée, émission stimulée (66). Relations entre les coefficients d'Einstein (67). Emission stimulée et caractère de « bosons » des photons (68). Possibilité d'amplification d'un rayonnement par des systèmes quantiques (compétition entre processus d'absorption et processus d'émission stimulée) (69).

2.2. Structure photonique des processus d'interaction 70
Transitions optiques à différent nombre de photons (70). Processus à un seul photon (71). Processus à plusieurs photons et transitions virtuelles (72). Processus à deux photons (74). Processus à trois photons (75). Processus cohérents à plusieurs photons (76). Multiplicité des photons dans les processus d'interaction aux différents ordres (79).

2.3. Transitions quantiques 79
Transitions quantiques et principe de superposition des états (79). Application de la méthode des perturbations au calcul des probabilités de transitions (81). Cas d'une perturbation harmonique considéré en première approximation (83). Densité des états finaux du microsystème (85). Sur les conditions d'applicabilité de la méthode des perturbations (86). Perturbation harmonique examinée dans des approximations d'ordres supérieurs (87).

2.4. Hamiltonien d'interaction d'un rayonnement avec un électron. Structure des éléments de matrices 87
Hamiltonien d'interaction d'un rayonnement avec un électron (87). Représentation de l'hamiltonien d'interaction par les opérateurs de création et d'annihilation des photons (88). Structure des éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction (89). Eléments de matrices des photons (90). Hamiltonien d'interaction et processus à différent nombre de photons (92).

2.5. Absorption et émission de rayonnement (processus à un seul photon)
Probabilités de processus (93). Probabilité de processus stimulés et intensité du rayonnement incident (94). Transitions dipolaires électriques (95). Emission spontanée à l'approximation dipolaire (98). Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques (99). Transitions quadrupolaires électriques et transitions dipolaires magnétiques (100). Comparaison des probabilités de transitions de différents types (102). Règles de sélection et conservation du moment angulaire (103).

2.6. Diffusion de la lumière (processus à deux photons) 103
Remarques générales (103). Elément de matrice pour les transitions directes (104). Elément de matrice pour les transitions par des états intermédiaires (105). Section efficace différentielle de diffusion de la lumière (106). Diffusion cohérente et diffusion Raman (108).

2.7. Génération paramétrique de la lumière (processus cohérents à trois photons) 109

2.8. Interaction entre le rayonnement et les électrons libres 112
Effet Compton stimulé (112). Effet de ralentissement stimulé (114). Différences entre les processus d'interaction du rayonnement avec des électrons liés et ceux avec des électrons libres (115).

Troisième chapitre. QUELQUES QUESTIONS DE PHYSIQUE DE LA MATIÈRE DANS L'ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE 117

3.1. Niveaux d'énergie des atomes et des molécules 117
Remarques générales sur les états énergétiques et le caractère de la dynamique atomique (117). Etats de l'électron dans l'atome (118). Atomes hydrogénoïdes (119). Dégénérescence des niveaux. Levée de dégénérescence (119). Etats énergétiques de l'atome (termes atomiques) (120). Configurations électroniques et termes atomiques (121). Termes électroniques d'une molécule biatomique (123). Structures vibrationnelle et rotationnelle des termes d'une molécule biatomique (125). Molécules polyatomiques (126). Remarques sur l'aspect qualitatif du passage de la dynamique des molécules à celle du cristal (129).

3.2. Cristaux (structure et types de liaisons) 130
Remarques générales sur les solides et les liquides (130). Réseau cristallin (132). Influence de la symétrie du réseau sur les propriétés décrites par les tenseurs de rang 2 (134). Réseau réciproque; zone de Brillouin (135). Défauts dans les cristaux (136). Cristaux ioniques (137). Cristaux de valence (138). Cristaux métalliques (139). Cristaux moléculaires (139). Cristaux à liaisons d'hydrogène (140).

3.3. Vibrations thermiques du réseau cristallin 141
Approximation adiabatique (141). Passage des vibrations réelles aux vibrations normales (142). Vibrations acoustiques et vibrations optiques normales (144). Spectre de fréquences des vibrations normales (145). Modèles dynamiques du réseau cristallin (146).

3.4. Bandes d'énergie dans les cristaux 147
Approximation à électron unique — base de la théorie des bandes (147). Modèle de Kronig-Penny (149). Formation de bandes d'énergie comme effet de levée de la dégénérescence de permutation (150). Distribution d'équilibre des électrons entre les divers états (151). Métaux, diélectriques, semi-conducteurs (153). Semi-conducteurs extrinsèques (dopés) (154). Masse efficace (155). Niveau de Fermi dans les semi-conducteurs intrinsèques (156). Niveau de Fermi dans les semi-conducteurs extrinsèques (158).

3.5. Quasi-particules dans les solides 159
Le cristal comme un gaz de quasi-particules (159). Types de quasi-particules (160). Energie d'un cristal considéré comme un gaz de quasi-particules (161). Quasi-particules et particules réelles (162). Phonons (162). Phonons et photons (163). Interactions entre les quasi-particules (165). Excitons (166). Interaction exciton-phonon (168).

3.6. Tableau d'ensemble des transitions non optiques dans la substance 169
Remarques générales (169). Transitions non optiques dans les solides (170). Collisions élastiques des particules dans les gaz (170). Collisions inélastiques des particules dans les gaz (172). Migration de l'énergie (173).

3.7. Collisions atomiques inélastiques 174
Section efficace de collision inélastique électron-atome considérée à l'approximation de Born (174). Excitation et ionisation des atomes par

chocs électroniques (175). Excitation et ionisation des molécules par chocs électroniques (177). Transfert de l'excitation lors des collisions atome-atome (179). Transfert de l'excitation lors des collisions atome-molécule (180). Recombinaisons électron-ion et ion-ion (181). Processus chimiques (182).

3.8. Eléments de cinétique physique. Processus de relaxation 183
Processus de relaxation (183). Processus de relaxation et interactions entre particules (186). Principe de l'équilibre en détail (187). Equations cinétiques (188). Equation cinétique de Boltzmann (189). Approximation du temps de relaxation (190).

3.9. Température négative 191
Température négative en tant qu'effet quantique (191). Passage du domaine des températures positives au domaine des températures négatives (192). Entropie et températures négatives (193). Systèmes quantiques à température négative et thermostat classique (194). Généralisation de la notion de température négative au cas des systèmes quantiques hors d'équilibre (195).

Quatrième chapitre. INTERACTION ENTRE LA MATIÈRE ET LE RAYONNEMENT OPTIQUE 197

4.1. Modes de description de l'interaction entre la matière et le rayonnement 197
Des processus élémentaires au tableau macroscopique de l'interaction entre la matière et le rayonnement (197). Description classique (198). Description quantique (199). Description semi-classique (200). Comparaison des divers modes de description (201). Méthodes classique et semi-classique sur l'exemple du problème de l'absorption du rayonnement par les centres actifs (202).

4.2. Description macroscopique des caractéristiques optiques de la matière 203
Caractéristiques optiques de la matière (203). Propriétés optiques des diélectriques et des métaux (205). Susceptibilité diélectrique du milieu (207). Susceptibilité diélectrique et puissance lumineuse absorbée par le milieu (207). Dispersion temporelle de susceptibilité diélectrique (208). Dispersion temporelle et fréquence de rayonnement (209). Dispersion spatiale (211).

4.3. Propagation des ondes lumineuses dans des milieux anisotropes (éléments d'optique cristalline) 212
Tenseur de permittivité (212). Indicatrice optique (213). Equations décrivant la propagation des ondes lumineuses dans un milieu anisotrope (213). Particularités de la propagation des ondes lumineuses dans un milieu anisotrope (214). Surfaces des vecteurs d'onde pour un cristal uniaxial; ondes ordinaires et extraordinaires (216). Indicatrice optique et surfaces des vecteurs d'onde (217). Biréfringence (218).

4.4. Effets permettant de commander les caractéristiques optiques de la substance 219
Remarques générales (219). Electro-optique et magnéto-optique (220). Phénomène de Kerr (220). Effet électro-optique Pockels (222). Photoélasticité (225). Effet magnéto-optique de Faraday (226). Variation des caractéristiques optiques de la substance sous l'effet de la lumière (227). Effet de diffusion dynamique de la lumière dans les cristaux liquides (228). Modulation du rayonnement optique (229).

4.5. Description microscopique des caractéristiques optiques de la substance 231

Modèle de l'électron classique et dispersion de la susceptibilité diélectrique (231). Champ local et prise en compte de la polarisation du milieu (234). Modèle de l'électron classique et effet magnéto-optique de Faraday (235). Généralisation de la formule de dispersion au cas où l'électron est considéré au point de vue quantique; force d'oscillateur (236). Théorie quantique de la diffusion de la lumière et dispersion de la susceptibilité diélectrique (238).

4.6. Spectres de la substance. Luminescence 239
Spectres des atomes (239). Spectres des molécules (240). Spectres des cristaux (241). Ions à couches internes incomplètes (243). Effets de température (244). Influence d'un champ électrique extérieur sur les spectres des cristaux (246). Luminescence (247). Luminescence et émission spontanée (248).

4.7. Forme de la raie spectrale 249
Forme lorentzienne (249). Effet Doppler et raie de Gauss (251). Raie de Lorentz et raie de Gauss (252). Causes d'élargissement des raies spectrales (254). Elargissements homogène et non homogène (255). Coefficients spectraux d'Einstein (256).

4.8. Interaction photon-électron dans les cristaux 257
Phénomènes photo-électriques dans les corps solides (effet photo-électrique externe) (257). Phénomènes photo-électriques dans les corps solides (effet photo-électrique interne) (258). Nature quantique et particularités des phénomènes photo-électriques dans les solides (259). Transitions bande à bande directes et indirectes (261). Structure des éléments de matrice des transitions directes et indirectes (263). Théorie quantique de la diffusion de la lumière et transitions indirectes (264).

Cinquième chapitre. PHÉNOMÈNES OPTIQUES NON LINÉAIRES 266

5.1. Optique non linéaire 266
Propriétés d'un milieu en fonction de l'intensité du rayonnement optique qui le traverse (266). Optique linéaire et optique non linéaire (267). Simplifications faites lors de l'examen des équations de mécanique (268). Phénomènes optiques non linéaires (269). Phénomènes optiques non linéaires et processus à plusieurs photons (270). Particularités des phénomènes non linéaires dans le domaine optique (272). Optique non linéaire et électro-optique (273).

5.2. Milieux non linéaires et polarisation non linéaire 273
Milieux non linéaires (274). Polarisations non linéaires statique et variable considérées comme des grandeurs scalaires (275). Polarisation non linéaire statique (278). Harmoniques de polarisation non linéaire (279). Interaction des ondes monochromatiques (279). Modèle de l'électron classique et susceptibilités non linéaires (280). Susceptibilités non linéaires de divers milieux (282).

5.3. Conditions de conversion lumière-lumière dans les processus cohérents 283
Processus cohérents et processus incohérents (283). Accumulation spatiale des phénomènes optiques non linéaires sur l'exemple de la génération du deuxième harmonique; longueur de cohérence (286). Condition de synchronisme d'ondes (288). Synchronisme d'ondes dans les milieux isotropes et anisotropes (289). Génération paramétrique de lumière et synchronisme d'ondes (291). Rôle de la cohérence du rayonnement optique (292). Principe de fonctionnement d'un générateur paramétrique de lumière (293).

5.4. Interaction entre les ondes lumineuses et les mouvements collectifs dans un milieu 294

Généralisation de la notion de processus cohérents (294). Effet Mandelstam-Brillouin stimulé (effet MBS) (295). Effet MBS et électrostriction (296). Interaction d'une onde lumineuse avec une molécule (297). L'hamiltonien d'interaction entre les photons et les phonons (298). Remarques générales sur la diffusion stimulée de la lumière (298).

5.5. Autofocalisation de la lumière 300
Variation d'indice de réfraction dans un champ d'onde lumineuse et autofocalisation de la lumière (300). Réfraction non linéaire et diffraction de l'onde lumineuse; seuil de puissance (301). Effet observé d'autofocalisation de la lumière (303).

5.6. Génération du rayonnement laser 304
Milieu actif d'un laser (304). Variation de la population des niveaux de travail en fonction de la densité de flux de rayonnement (306). Effet de saturation (308). Variation de la densité de flux en fonction du trajet parcouru dans un milieu amplificateur (309). Passage du régime d'amplification au régime de génération; rôle de la cavité résonnante optique (310). Principe de l'amplification quantique et réalisation de la réaction dans le laser (312). Condition de génération continue (313). Puissance d'un rayonnement laser (314). Laser à pompage optique et générateur paramétrique de lumière (315).

5.7. Effets non linéaires observés lors de la propagation des impulsions lumineuses de grande puissance dans un milieu 317
Sources de non-linéarité (317). Relaxation longitudinale et relaxation transversale (318). Interaction « cohérente » et interaction « incohérente » entre l'impulsion et le milieu (319). Milieux amplificateurs (319). Milieux absorbants (320).

Historique 322

Bibliographie . . . 324

Index 326